Philos. (8°). 3573.

Phil. 3573

LEHRBUCH

DER

EXPERIMENTALPHYSIK

BEARBEITET VON

DR. ADOLPH WÜLLNER,

PROFESSOR DER PHYSIK AM KÖNIGL. POLYTECHNICUM ZU AACHEN.

DRITTER BAND.

DIE LEHRE VON DER WÄRME.

MIT VIELEN HOLZSCHNITTEN.

DRITTE VIELFACH UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

LEIPZIG,

DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.

DIE

LEHRE VON DER WÄRME

VOM STANDPUNKTE DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

BEARBEITET VON

Dr. ADOLPH WÜLLNER.

Philos. (8°) 3573.

K. KREISBIBLIOTHEK REGENSBURG

ZWEITE NEU BEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

LEIPZIG,
DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.
[illegible]

Verfasser und Verleger
behalten sich das Recht der Uebersetzung in alle modernen Sprachen vor.

INHALTSVERZEICHNISS
ZUM DRITTEN BANDE.

Die Lehre von der Wärme.

Erstes Kapitel.

Die Thermometrie und Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

		Seite
§. 1.	Die Temperatur	3
§. 2.	Das Quecksilberthermometer	6
§. 3.	Das Gewichtsthermometer	15
§. 4.	Das Luftthermometer	22
§. 5.	Ausdehnung der festen isotropen Körper. Definition des Ausdehnungscoefficienten	23
	Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten nach La Place, Roy etc.	27
	Methode von Fizeau	31
	Tabelle der Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau	35
	Tabelle der mittlern Ausdehnungscoefficienten fester Körper	38
§. 6.	Ausdehnung der Krystalle, Versuche von Mitscherlich und Pfaff	40
	Untersuchungen von Fizeau	43
§. 7.	Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung von Flüssigkeiten	51
	Ausdehnung des Quecksilbers	55
§. 8.	Ausdehnung des Wassers	68
	Tabelle der Dichtigkeiten und Volume des Wassers nach Rosetti	73
§. 9.	Ausdehnung anderer Flüssigkeiten p. 79. Tabelle der Ausdehnungscoefficienten	80
§. 10.	Kubische Ausdehnung der festen Körper	82
§. 11.	Ausdehnung der Gase. Versuche von Gay-Lussac	84
	Versuche von Rudberg, Regnault, Magnus, Jolly	86
§. 12.	Vergleichung der Thermometer, der Luftthermometer	102
	Der Luftthermometer und Quecksilberthermometer	107
§. 13.	Beschreibung einiger Thermometer	111
§. 14.	Maass der Wärme	115
§. 15.	Berücksichtigung der Temperatur bei Längenmessungen	116
§. 16.	Berücksichtigung der Temperatur bei Wägungen und Dichtigkeitsbestimmungen	119
	Tabelle der Dichtigkeit einiger Körper	124
§. 17.	Dichtigkeit der Gase	125
	Gewicht von ein Liter Luft	131

Zweites Kapitel.

Die Fortpflanzung der Wärme.

§. 18.	Nachweis der Wärmestrahlung; Messinstrumente	133
	Melloni'scher Apparat, Graduirung des Multiplicators	140
§. 19.	Ungestörte Ausbreitung der Wärmestrahlen	145
§. 20.	Reflexion und Brechung der Wärmestrahlen	149

		Seite
	Spectrum der Sonnenwärme	156
§. 21.	Durchgang der Wärme durch Körper. Versuche von Masson und Jamin	161
	Versuche von Melloni, Tyndall und Knoblauch	168
	Verhalten des Steinsalzes und Sylvins	172
	Diathermansie der Gase; Versuche von Magnus	176
	Versuche von Tyndall	179
§. 22.	Diffuse Reflexion der Wärme	185
§. 23.	Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme	190
§. 24.	Polarisation und Doppelbrechung der Wärme	193
§. 25.	Identität von Licht und strahlender Wärme	201
§. 26.	Emission der Wärme	203
§. 27.	Absorption der Wärme	220
§. 28.	Beziehung zwischen dem Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen, Kirchhoff'scher Satz	227
§. 29.	Gesetze des Erkaltens	240
§. 30.	Strahlung der Sonne	255
§. 31.	Fortpflanzung der Wärme durch Leitung	261
	Fortpflanzung in Stäben	266
§. 32.	Leitungsvermögen fester Körper, Versuche von Peclet	273
	Versuche von Wiedemann und Franz	279
	Versuche von Forbes	281
	Versuche von Neumann, Ångström und H. Weber	284
§. 33.	Leitungsfähigkeit der Krystalle und Hölzer	292
§. 34.	Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten	295
§. 35.	Leitungsfähigkeit der Gase. Versuche von Magnus	300
	Versuche von Narr und Stefan	304
§. 36.	Correction der Thermometer für den herausragenden Faden	310

Drittes Kapitel.

Mechanische Theorie der Wärme.

§. 37.	Hypothese über die Natur der Wärme	314
	Hypothese über die Art der Bewegung von Redtenbacher	317
	Theorie der Gase von Bernoulli, Joule, Krönig, Clausius, Maxwell	319
	Ableitung des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes	321
§. 38.	Mittlere Wegelänge der Moleküle	326
§. 39.	Innere Reibung der Gase; absolute Werthe der mittlern Wegelängen	333
§. 40.	Wärmeleitung der Gase	340
§. 41.	Umsetzung der Arbeit in Wärme	348
	Versuche von Joule	350
	Versuche von Hirn	357
§. 42.	Erzeugung von Arbeit durch Wärme	360
§. 43.	Folgerungen aus dem Satze der Aequivalenz von Wärme und Arbeit; Ableitung der demselben entsprechenden Gleichungen	363
§. 44.	Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie	369
	Betrachtung des Kreisprocesses	371
	Bestimmung der bei dem umkehrbaren Kreisprocess eines Gases in Arbeit umgesetzten Wärme	374
	Bestimmung der bei Kreisprocessen überhaupt umsetzbaren Wärme	377
	Mathematischer Ausdruck des zweiten Hauptsatzes	380
§. 45.	Ableitung der zweiten Hauptgleichung und die dadurch mögliche Umformung der Grundgleichung	384

Viertes Kapitel.

Specifische Wärme.

§. 46.	Methode der Mischung zur Bestimmung der specifischen Wärme	387
§. 47.	Ausführung der Versuche nach der Mischungsmethode. Verfahren von Regnault	390

Seite
Verfahren von Neumann 401
Verfahren von Kopp 403
§. 48. Methode des Eisschmelzens 407
Eiscalorimeter von Bunsen 410
§. 49. Methode des Erkaltens 414
Versuche von Hirn 420
§. 50. Specifische Wärme der Gase 423
Versuche von Delaroche und Bérard 424
Versuche von Haycraft, De la Rive und Marcet, Suermann. . . . 433
Versuche von Regnault 435
§. 51. Trennung der innern und äussern Arbeit bei den Gasen 444
§. 52. Specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen 449
Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen nach der Methode von Clement und Desormes von Hirn, Weisbach, Cazin, Röntgen 451
Bestimmung aus der Schallgeschwindigkeit 457
§. 53. Innere Arbeit bei den Gasen, Versuche von Thomson und Joule, Regnault 463
§. 54. Specifische Wärme fester und flüssiger Körper 471
Abhängigkeit von der Temperatur 475
§. 55. Trennung der innern und äussern Arbeit bei festen und flüssigen Körpern 485
Specifische Wärme bei constantem Volumen 490
Versuche von Edlund 492
Wahre Wärmecapacität fester und flüssiger Körper 495
Clausius Satz über die Disgregation 496
§. 56. Mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie 500
§. 57. Beziehung zwischen der specifischen Wärme und dem Atomgewicht fester Körper; Satz von Dulong 505
Satz von Neumann 506
Atomwärme der Elemente 509
Bedeutung des Dulong'schen Gesetzes 512
Ausdehnung des Neumann'schen Gesetzes durch Regnault 514
Sätze von Kopp 518
§. 58. Specifische Wärme von Lösungen und Mischungen 521
§. 59. Specifische Wärme und Atomgewicht bei den Gasen 525

Fünftes Kapitel.

Veränderung des Aggregatzustandes durch die Wärme.

§. 60. Schmelzen der festen und Erstarren der flüssigen Körper; Schmelzpunkt 532
§. 61. Volumänderungen der Körper beim Schmelzen 535
§. 62. Wärmeverbrauch beim Schmelzen 541
Aenderung der Schmelzwärme mit der Temperatur 550
§. 63. Aenderung der Schmelztemperatur durch Druck 551
§. 64. Schmelzpunkte der Legirungen und Lösungen 556
§. 65. Wärmeverbrauch beim Auflösen von Salzen 559
§. 66. Sieden der Flüssigkeiten 568
§. 67. Aenderungen des Siedepunktes bei constantem Druck 569
Siedepunkte der Salzlösungen 575
§. 68. Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck 578
§. 69. Verdampfen ohne Sieden; Eigenschaften der Dämpfe 581
§. 70. Erklärung des Siedens und Verdampfens 586
§. 71. Messung der Spannkraft der Dämpfe; ältere Methoden 590
Methode von Magnus 596
Methode von Regnault 599
§. 72. Spannkraft der Wasserdämpfe 601
§. 73. Spannkraft der Dämpfe aus Salzlösungen 611
§. 74. Spannkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten 614
§. 75. Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen 619

Seite
§. 76. Spannkraft der Dämpfe in mit Gasen gefüllten Räumen 622
§. 77. Wärmeverbrauch beim Verdampfen 626
Versuche von Brix 628
Verdampfungswärme des Wassers. Versuche von Regnault . . . 631
Verdampfungswärmen anderer Flüssigkeiten 636
Beziehung zwischen Verdampfungswärme, Dampfdichte und Dampfspannung 642
§. 78. Specifische Wärme der Dämpfe 644
Specifische Wärme der gesättigten Dämpfe; Versuche von Cazin . 647
§. 79. Dichtigkeit der Dämpfe; Methoden der Untersuchung. 652
Dampfdichten und Molekulargewichte 658
Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz 660
Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe 668
Vergleichung der Beobachtung mit der Theorie 670
Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe 672
§. 80. Condensation der Gase 674
Kritische Temperatur nach Andrews 679
§. 81. Dichtigkeit des Wasserdampfes in der Luft 682
Hygrometer und Psychrometer 686

Sechstes Kapitel.

Wärmeentwicklung durch chemische Processe.

§. 82. Wärmeerzeugung durch den Verbrennungsprocess 691
Versuche von Favre und Silbermann 697
§. 83. Wärmeerzeugung durch andere chemische Processe 704
§. 84. Thierische Wärme 713

Dritter Theil.

Die Lehre von der Wärme.

Erstes Kapitel.

Die Thermometrie und Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

§. 1.

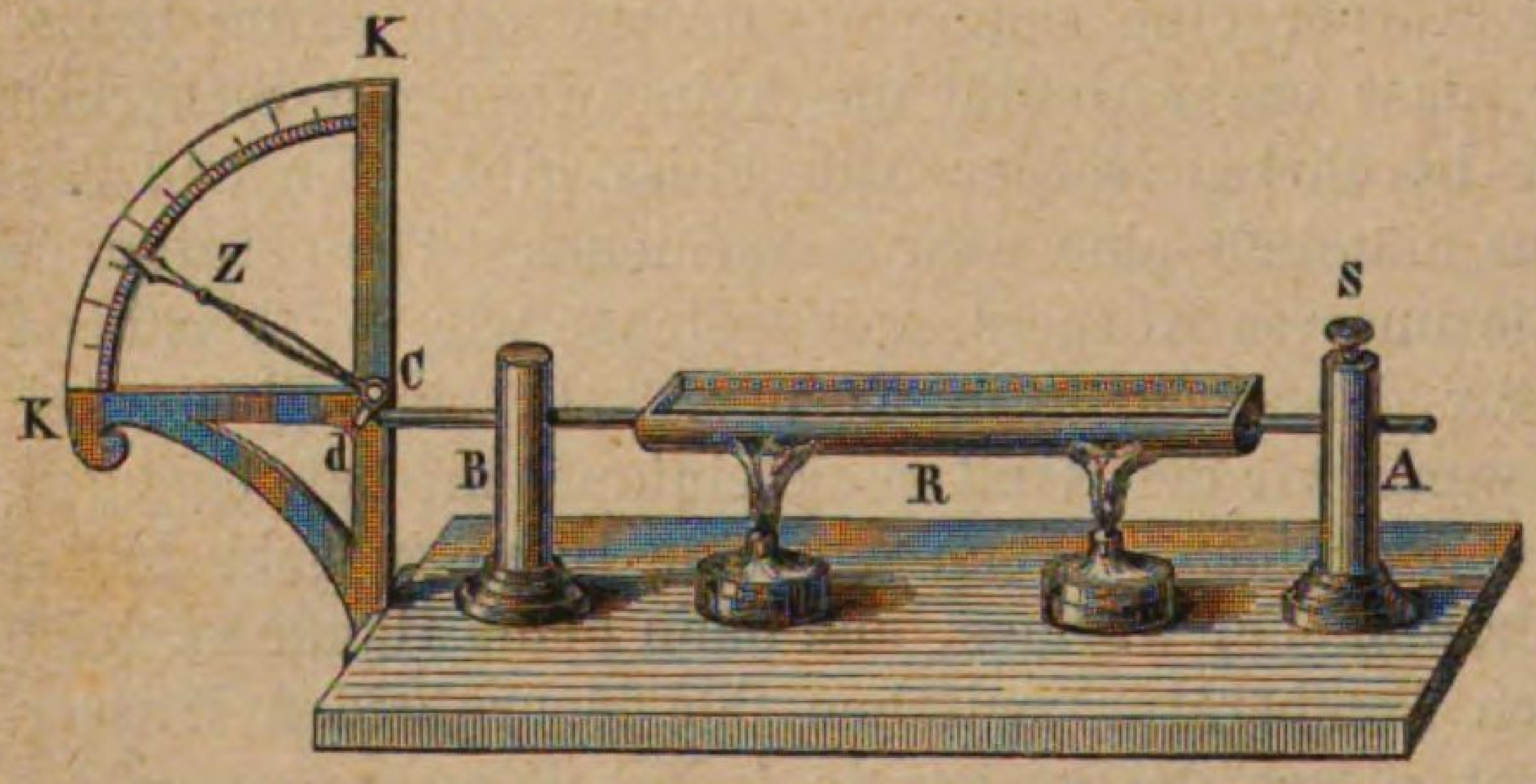
Die Temperatur. Wenn wir die uns umgebenden Körper berühren, so unterscheiden wir an ihnen durch unser Gefühl verschiedene Zustände, welche wir als heiss oder warm oder kalt bezeichnen. Die Ursache dieser verschiedenen Zustände nennt man die Wärme, indem man annimmt, dass ein Körper um so wärmer ist, je mehr Wärme er enthält. Was eigentlich die Wärme sei, ob ein Stoff, wie man leicht aus jener Bezeichnungsweise schliessen könnte, oder eine Bewegung der kleinsten Theile der Körper, darüber enthalten wir uns vorläufig jeder Vermuthung. Wir untersuchen zunächst eine Anzahl von Wärmeerscheinungen und werden dann, nachdem wir die Kenntniss der daraus sich ergebenden Gesetze erhalten haben, versuchen, aus diesen das Wesen der Wärme ebenso abzuleiten, wie wir aus den Lichterscheinungen das Wesen des Lichtes erschlossen haben.

Den Wärmezustand eines Körpers nennt man allgemein seine Temperatur; dieselbe ist um so höher, je wärmer, um so tiefer, je kälter der Körper ist. Wie bemerkt überzeugen wir uns leicht durch unser Gefühl, dass die Temperatur der Körper eine sehr verschiedene sein kann; indess nehmen wir leicht wahr, dass unser Gefühl uns keineswegs mit Sicherheit über die Temperatur der berührten Körper Aufschluss gibt. Ein und derselbe Körper scheint uns nämlich eine sehr verschiedene Temperatur zu haben, je nach der Stelle unseres Körpers, mit welcher wir ihn berühren, oder nach der Temperatur derselben. Ein Körper, z. B. eine Flüssigkeit erscheint uns oft warm, wenn wir die Hand in sie eintauchen, kalt dagegen, wenn wir sie in den Mund nehmen. Wenn wir eine Hand in sehr kaltes Wasser tauchen, die andere in sehr warmes, und dann beide Hände zugleich in Wasser senken, dessen Temperatur zwischen der jener beiden Wassermengen liegt, so erscheint dieses der vorher in kaltes Wasser getauchten Hand warm, der andern dagegen kalt, und erst wenn beide Hände einige Zeit in demselben Wasser sich befunden haben, wird ihr Gefühl gleichmässig afficirt. In dem kalten Wasser sowohl als in dem warmen nimmt die Hand allmählich die Temperatur der Umgebung an, die eine Hand wird also kälter, die andere wärmer als jene dritte Wassermenge. Da diese nun der kalten Hand warm, der warmen Hand dagegen kalt erscheint, so folgt, dass wir durch unser Gefühl nur den Temperaturunterschied zwischen dem berührten Körper und der Hand wahrnehmen können. Körper, welche wärmer sind als die Hand, halten wir für warm, solche, die kälter sind, dagegen für kalt. Da somit unser Urtheil über die Temperatur eines berührten

Körpers wesentlich abhängt von dem Wärmezustand der berührenden Stelle, so folgt, dass wir durch unser Gefühl die Temperatur unserer Umgebung nicht mit Sicherheit bestimmen können. Da es nun aber zum Studium der Wärmeerscheinungen unumgänglich nothwendig ist, die Temperaturen der Körper zu bestimmen, so wird es unsere erste Aufgabe sein, dazu ein Mittel aufzusuchen.

Ein solches finden wir in einer Wirkung der Wärme, welche für alle Körper dieselbe ist, in der mit einer Aenderung der Temperatur verbundenen Aenderung des Volumens der Körper. Es ist leicht, den Wärmezustand eines Körpers zu ändern, bringen wir ihn mit einem kälteren in Berührung, so sinkt seine Temperatur, bringen wir ihn dagegen mit einem wärmeren in Berührung, so steigt dieselbe. Ein einfacher Versuch beweist uns nun, dass ein und derselbe Körper sein Volumen bei einer Aenderung der Temperatur ändert, dass dieses im Allgemeinen grösser wird, wenn der Körper erwärmt, kleiner wird, wenn derselbe abgekühlt wird. Wenn man z. B. eine Metallkugel, welche bei gewöhnlicher Temperatur gerade durch einen Ring hindurchfällt, über einer Flamme erhitzt, so fällt die Kugel durch ebendenselben Ring nicht mehr hindurch; vor dem Erhitzen waren die Durchmesser der Kugel und des Ringes an Grösse gleich, nach dem Erhitzen ist derjenige der Kugel grösser geworden. Wenn man nun aber die Kugel auf dem Ringe liegen lässt, bis sie sich wieder abgekühlt hat, so fällt sie wieder durch den Ring hindurch, ein Beweis, dass mit sinkender Temperatur der Durchmesser der Kugel wieder kleiner geworden ist. Man kann aus diesem Versuche sogar weiter schliessen, dass die Volumänderung nur so lange dauert, als die Aenderung der Temperatur und dass bei derselben Temperatur das Volumen wieder dasselbe ist.

Fig. 1.



Noch deutlicher lässt sich der letztere Satz mit dem Apparate (Fig. 1) nachweisen. Zwei feste Säulen A und B sind auf einer festen Unterlage ganz fest aufgestellt; die beiden sind oben durchbohrt, so dass man durch die Oeffnungen einen Metallstab hindurchstecken kann. In der Säule A ist eine Klemmschraube S angebracht, durch welche der Stab dort ganz fest geklemmt wird. Durch die Säule B geht der Stab frei hindurch. Ehe man den Stab durch die Oeffnung der Säule B hindurchschiebt, wird auf ihm die oben offene Rinne R befestigt, indem man den Stab durch die Oeffnungen in den beiden Seitenwänden der Rinne hindurchführt. Um den Verschluss der Oeffnungen der Rinne, welche den Stab durchlassen, wasserdicht zu machen, sind dieselben mit Kork gefüttert. Das aus B hervorgehende Ende des Stabes drückt gegen den kurzen Arm Cd des Winkelhebels dCZ, dessen langer Arm auf die Theilung des Quadranten KK zeigt.

Nun wird die Rinne *R* mit Wasser von einer bestimmten niedrigen Temperatur gefüllt, und der Stab so eingeklemmt, dass der Zeiger *Z* gerade auf dem Nullpunkte der Theilung einsteht. Wenn man dann das Wasser der Rinne durch untergesetzte Spiritusflammen erhitzt, so steigt der Zeiger an der Theilung auf, und zwar um so höher, je weiter das Wasser erhitzt ist. Es folgt daraus, dass der Stab mit steigender Temperatur immer länger wird. Wenn man dann nach einiger Zeit die Flammen auslöscht, und den Apparat sich selbst überlässt, so kühlt sich das Wasser der Rinne und mit ihm der Stab allmählich ab. Zugleich sieht man dann aber auch, wie der Zeiger an der Theilung ganz stetig heruntersinkt, der Stab also ganz stetig sich zusammenzieht. Ist die Temperatur des Wassers dann wieder jene geworden, welche sie vor dem Erwärmen war, so zeigt der Zeiger auch wieder auf den Nullpunkt der Theilung, seine Länge ist wieder die frühere geworden. Daraus ergibt sich somit, dass die Dimensionen eines Körpers durch seine Temperatur bedingt werden, und dass jedesmal wenn die Temperatur dieselbe ist, auch die Dimensionen des Körpers wieder die früheren sind.

Dass für die flüssigen und gasförmigen Körper derselbe Satz besteht wie für die festen Körper, lässt sich ebenfalls leicht durch den Versuch zeigen. Man füllt einen Ballon mit engem Halse, das im ersten Theile beschriebene Piezometer ist zu diesem Versuche vorzüglich geeignet, mit einer Flüssigkeit, und bewirkt, indem man den Ballon in Wasser von einer bestimmten Temperatur taucht, dass die Flüssigkeit in dem Halse gerade bis zu einer bestimmten Marke steht. Taucht man dann diesen Ballon in wärmeres Wasser, so steigt die Flüssigkeit sofort in dem engen Halse weiter auf, und zwar um so weiter, je wärmer das Wasser ist, in welches der Ballon eintaucht. Senkt man dann den Ballon wieder in das frühere Wasser, so sinkt der Flüssigkeitsfaden wieder nieder und wenn man den Ballon einige Zeit in dem Wasser lässt, so stellt sich das Ende des in dem Halse desselben enthaltenen Flüssigkeitsfadens wieder genau an der Marke ein. Auch die Flüssigkeiten dehnen sich demnach mit steigender Temperatur aus und ziehen sich mit sinkender wieder zusammen, und ist die Temperatur wieder die frühere geworden, so ist das Volumen der Flüssigkeit auch wieder das frühere. Es folgt aber zugleich aus dieser Beobachtung, dass die Flüssigkeiten sich stärker ausdehnen als die festen Körper. Denn wenn der Ballon in das wärmere Wasser getaucht wird, so vergrössert derselbe auch sein Volumen, der die Flüssigkeit enthaltende Hohlraum wird also grösser. Die Ausdehnung der Flüssigkeit, welche man beobachtet, ist also der Ueberschuss der Ausdehnung der Flüssigkeit über jene des Ballon, man nennt sie die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit.

Ein ganz ähnlicher Versuch beweist die Ausdehnung der Gase. Man bringt in den engen Hals des mit Luft gefüllten Piezometers einen kleinen Quecksilbertropfen als Index. Während man den Ballon in Wasser taucht, bewirkt man, dass der Index bei einer bestimmten Marke steht. Richtet man den Versuch dann genau in der soeben beschriebenen Weise ein, so beweist die Bewegung des Index, dass auch das Volumen einer gegebenen Gasmenge mit steigender Temperatur grösser, mit sinkender kleiner wird, und dass bei derselben Temperatur das Volumen auch wieder dasselbe ist. Zugleich beweist der Versuch, dass das Gas sich stärker ausdehnt wie der Ballon, und wie eine genauere Beobachtung zeigt, auch wie die Flüssigkeiten.

Da somit das Volumen der Körper wesentlich von ihrer Temperatur abhängt, so dass das Volumen eines gegebenen Körpers von seiner Temperatur bestimmt wird, so können wir die Aenderung des Volumens sehr gut als Mittel zur Bestimmung der Temperatur der Körper benutzen. Wie wir nun vorhin erwähnten und später ausführlich nachweisen werden, nimmt ein Körper allmählich die Temperatur seiner Umgebung an, man kann daher durch die Volumänderung eines Körpers auch auf die Temperaturänderung seiner Umgebung schliessen. So würde schon der soeben beschriebene Apparat (Fig. 1) zu solchem Zwecke, als Thermoskop dienen können. Die Stange Ad würde bei irgend einer Temperatur so eingeklemmt, dass der Zeiger Z auf einen bestimmten Theilstrich, etwa in der Mitte der Theilung, zeigt. Wenn dann die Temperatur in der Umgebung des Stabes und somit diejenige des Stabes steigt, so bewegt sich der Zeiger auf der Theilung nach der einen Seite, wenn sie sinkt, nach der andern Seite. Es würde sogar dieser Apparat die Aenderungen der Temperatur messen können, er würde als Thermometer dienen können; denn bedarf es einer bestimmten Temperaturerhöhung, damit der Stab so viel verlängert werde, dass der Zeiger an der Kreistheilung um einen Grad aufsteige, so bedarf es einer andern grössern, damit der Zeiger um $2, 3 \ldots . n$ Grade aufsteige. Wir können deshalb die Verschiebung des Zeigers als ein Maass der Temperaturerhöhung ansehen, und dem Stabe eine Temperaturerhöhung um n Grade beilegen, wenn der Zeiger an der Theilung um n Grade aufgestiegen ist. Gleiches würde von der Temperaturerniedrigung gelten.

Wenn man nun weiter die Stellung des Zeigers auf der Mitte der Theilung bei einer bestimmten überall leicht wieder zu findenden Temperatur fixirte, so könnte man selbst, wenn immer die gleichen Apparate angewandt, das heisst überall Stangen gleicher Substanz und gleicher Länge benutzt würden, mit diesen die zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten beobachteten Temperaturänderungen vergleichbar machen, also ein allgemein brauchbares Maass für dieselben erhalten.

Indess würde ein solcher Apparat in der Anwendung doch ziemlich beschränkt sein, da man wegen der geringen Ausdehnung der festen Körper immer lange Stangen und überdies auch Winkelhebel anwenden muss, um die Bewegung hinlänglich sichtbar zu machen. Es würde daher unmöglich sein, in oft sehr kleinen Räumen die Aenderungen der Temperatur zu bestimmen. Deshalb wendet man zur Bestimmung der Temperaturen allgemein Flüssigkeiten, besonders das Quecksilber, oder Gase, besonders die Luft an. Die Einrichtung solcher Thermometer ergibt sich unmittelbar aus dem vorhin angegebenen Versuche, welcher zum Beweise der Ausdehnung der Flüssigkeiten und Gase diente. Es wird nothwendig sein, zunächst die Einrichtung dieser Apparate zu betrachten.

§. 2.

Das Quecksilberthermometer. Die jetzt am meisten angewandten Thermometer sind die Quecksilberthermometer. Dieselben bestehen bekanntlich aus einem kugelförmigen oder cylindrischen Glasgefäss, an dem sich ein sehr enges Rohr befindet. Der Apparat ist soweit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe auch bei den niedrigsten Temperaturen noch etwas weniges in das Rohr hineinreicht. Das Rohr ist mit einer Theilung ver-

sehen; das Aufsteigen des in dem Rohre enthaltenen Quecksilberfadens beweist ein Steigen der Temperatur, das Herabsinken des Fadens ein Sinken derselben. Hat sich der Faden um den Zwischenraum zweier Theilstriche verlängert oder verkürzt, so ist die Temperatur um einen Grad gestiegen oder gesunken.

Fig. 2.

Um das Thermometerrohr mit Quecksilber zu füllen, verfährt man am bequemsten so, dass man das offene Ende desselben mit einem durchbohrten Pfropfen in einem weitern Rohre *A* (Fig. 2) befestigt, welches dann soweit mit Quecksilber gefüllt wird, dass dasselbe etwas über dem offenen Ende des Thermometerrohres steht. Nachdem dann das Rohr vertical eingeklemmt ist, wird das Gefäss des Thermometers durch eine untergestellte Weingeist- oder Gasflamme vorsichtig erhitzt. In Folge der Erwärmung dehnt sich die in dem Thermometer enthaltene Luft aus und entweicht zum Theil durch das enge Rohr *T*. Lässt man dann das Gefäss erkalten, so ist jetzt der Druck der verminderten Luftmenge im Thermometer kleiner als der Druck der äussern Luft; diesem folgend wird daher Quecksilber in das Thermometer hinabgedrückt und fällt tropfenweise in das Gefäss hinein. Wenn dann das Gefäss vollständig erkaltet und die in ihm enthaltene Luft durch das hineingefallene Quecksilber wieder die Dichtigkeit der äussern athmosphärischen Luft erhalten hat, erwärmt man neuerdings, so dass wiederum eine Quantität Luft entweicht und beim Erkalten durch Quecksilber ersetzt wird; und so fort. Um dann schliesslich die letzte Spur Luft fortzuschaffen, wird das im Gefäss enthaltene Quecksilber bis zum Kochen erhitzt und eine Zeit lang vorsichtig gekocht. Dadurch wird das Thermometer ebenso von aller Luft befreit, wie das ausgekochte Barometer. Man lässt dann das Thermometer erkalten, indem man dafür sorgt, dass das obere offene Ende sich immer unter Quecksilber befindet.

Das Thermometer muss nun geschlossen werden, so dass in demselben gar keine Luft mehr vorhanden ist; vorher jedoch muss es auf die höchste Temperatur erwärmt werden, welche es anzeigen soll, damit nicht zu viel und nicht zu wenig Quecksilber in demselben bleibe. Ist so das überschüssige Quecksilber ausgetrieben, so wird das Thermometer noch etwas weiter erwärmt, damit bei der höchsten Temperatur das Ende des Quecksilberfadens nicht gerade an der Spitze des Rohres sich befinde, und dann das Rohr mit einer Stichflamme zugeschmolzen, in dem Augenblicke, in welchem der Quecksilberfaden gerade das offene Ende des Rohres erreicht hat. Zieht sich dann das Quecksilber zusammen, so bildet sich in der engen Röhre über demselben ein luftleerer Raum, so dass die Bewegung des Quecksilbers durch nichts gehemmt wird, die Ausdehnung erfolgt, ohne dass sie durch einen Druck der eingeschlossenen Luft modificirt werden könnte.

Ist nun die Röhre mit irgend einer Theilung versehen, so kann der Apparat sofort als Thermoskop dienen; soll er aber in ähnlicher Weise wie der im vorigen Paragraphen erwähnte Apparat als Thermometer dienen, also die Temperaturänderungen durch die Volumänderungen des Quecksilbers angeben, so muss das Thermometer so eingerichtet werden, dass wir aus den

Aenderungen der Länge des Quecksilberfadens auf die Volumänderungen des Quecksilbers schliessen können. Setzen wir zunächst voraus, das Rohr sei genau cylindrisch. In dem Falle wird bei einer gleichen Aenderung des Volumens des Quecksilbers auch stets der Faden um die gleiche Länge zunehmen; ist nun die Länge der Röhre von einem Punkte aus in eine Anzahl gleicher Theile getheilt, so wird die Aenderung des Quecksilberfadens um n Theilungen eine Volumänderung des Quecksilbers anzeigen, welche n mal so gross ist, als wenn der Quecksilberfaden um eine Theilung länger geworden ist. Wir werden daher dann berechtigt sein, die Aenderung der Fadenlänge des Quecksilbers um 1, 2 ..... n Theilungen als Anzeige einer Temperaturänderung von 1, 2 .... n Graden anzusehen.

Um indess den Apparat allgemein brauchbar zu machen, bedarf es einer ein für allemal festen Bestimmung des Ausgangspunktes der Theilung und einer bestimmten Einheit der Volumänderung, das heisst einer allgemeinen Bestimmung des Werthes eines Grades. Dass es für letzteres nicht genügt, wenn man als Einheit der Theilung eine bestimmte Länge, etwa 1^{mm}, einführt, ergibt sich durch die Ueberlegung, dass für verschiedene Thermometer je nach dem Volumverhältniss der Röhre und des Gefässes die gleiche Verlängerung des Fadens eine sehr verschiedene Volumänderung des Quecksilbers bedeutet. Ist das Gefäss sehr gross und die Röhre sehr enge, so wird sich vielleicht der Quecksilberfaden um 1^{mm} verlängern, wenn das Volumen des Quecksilbers sich um 0,001 vergrössert hat; ist das Gefäss aber kleiner und der Durchmesser der Röhre grösser, so wird erst bei einer Volumvermehrung von 0,01 der Quecksilberfaden um 1^{mm} sich verlängern. Da nun aber die Temperaturerhöhung durch die Vergrösserung des Volumens des Quecksilbers gemessen werden soll, so würde den beiden Thermometern eine ganz verschiedene Einheit der Temperaturänderung zu Grunde liegen.

Beides, sowohl die allgemeine Bestimmung des Ausgangspunktes der Theilung, als auch die des Werthes eines Grades, erhält man durch die Beobachtung zweier bestimmter überall leicht bestimmbarer Temperaturen. Wenn man ein in der angegebenen Weise hergestelltes Thermometerrohr in reines schmelzendes Eis taucht, und dafür sorgt, dass das Gefäss und der untere Theil des Stieles vollständig von Eis umgeben ist, so stellt sich das Ende des Quecksilberfadens an einem bestimmten Punkte ein und bleibt dort unverrückt fest stehen, so lange sich der Apparat in dem schmelzenden Eise befindet; es ist das der Fall, welches auch die Temperatur der umgebenden Luft oder der Barometerstand sei; jedesmal, wenn man mit demselben Thermometer denselben Versuch macht, stellt sich das Quecksilber wieder an demselben Punkte ein. Man ist daher übereingekommen, die Temperatur des schmelzenden Eises als den Ausgangspunkt der Theilung des Thermometers anzunehmen, bemerkt diesen Punkt auf dem Thermometer und bezeichnet diese Temperatur als Null Grad.

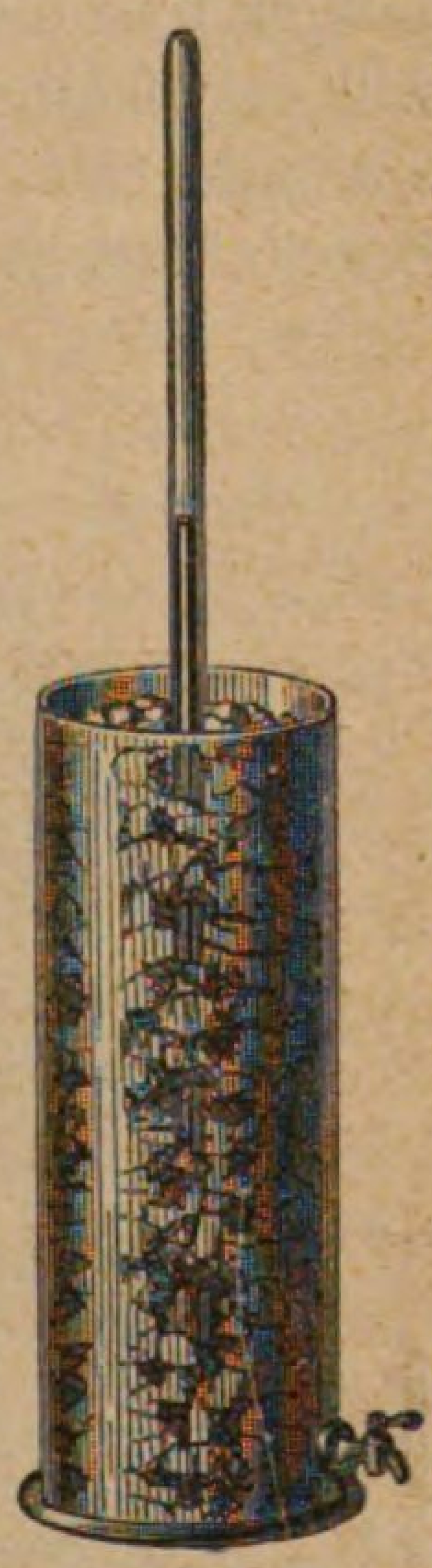
Eine andere Beobachtung hat ergeben, wenn man ein Thermometer in reines destillirtes Wasser taucht und dieses erwärmt, dass dann das Quecksilber des Thermometers nur so lange steigt, bis das Wasser zu sieden beginnt; dass das Quecksilber einige Schwankungen abgerechnet einen festen Stand annimmt, wenn man auch mit dem Erwärmen fortfährt, so lange es von dem siedenden Wasser umgeben ist. Stellt man den Versuch zu ver-

schiedenen Zeiten an, so findet man zwar, dass, wenn der Barometerstand sich geändert hat, die Stellung des Quecksilbers eine etwas andere wird; indess bei demselben Barometerstande ist in siedendem Wasser auch der Stand des Quecksilbers im Thermometer wieder derselbe. Man ist deshalb übereingekommen, als zweiten festen Punkt des Thermometers jenen anzunehmen, bei welchem das Quecksilber desselben steht, wenn es in reines Wasser taucht, welches unter dem Luftdrucke von 760^{mm} siedet.

Der Abstand dieser beiden festen Punkte liefert uns nun leicht eine für alle Thermometer vergleichbare Einheit der Temperaturänderung; es ist dazu nur nothwendig, dass wir denselben in eine bestimmte Anzahl gleicher Theile theilen. Die jetzt in der Physik allgemein gebräuchliche Theilung ist die von dem schwedischen Physiker Celsius vorgeschlagene Theilung in 100 gleiche Theile; jedesmal, wenn das Quecksilber in dem Rohre um den Abstand zweier Theilstriche gestiegen ist, nennt man die Temperaturerhöhung diejenige eines Grades.

Man sieht somit, dass man als die Aenderung der Temperatur um einen Grad diejenige bezeichnet, welche eine Volumänderung des Quecksilbers im Thermometer hervorbringt, die gleich ist dem hundertsten Theile derjenigen, welche das Quecksilber erfährt, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu derjenigen des siedenden Wassers erwärmt wird. Zugleich sieht man, dass alle auf solche Weise hergestellte Thermometer durchaus vergleichbare Angaben liefern, welches auch das Verhältniss des Gefässvolumens zur Röhrenweite ist. Sind dieselben gut gearbeitet, so müssen sie bei derselben Temperatur dieselbe Anzahl von Graden zeigen, da immer durch dieselbe Temperaturerhöhung das Quecksilber um denselben Bruchtheil seines Volumens ausgedehnt wird. Eine Störung kann nur dadurch eintreten, dass das Glas bei verschiedenen Thermometern sich verschieden ausdehnt.

Fig. 3.



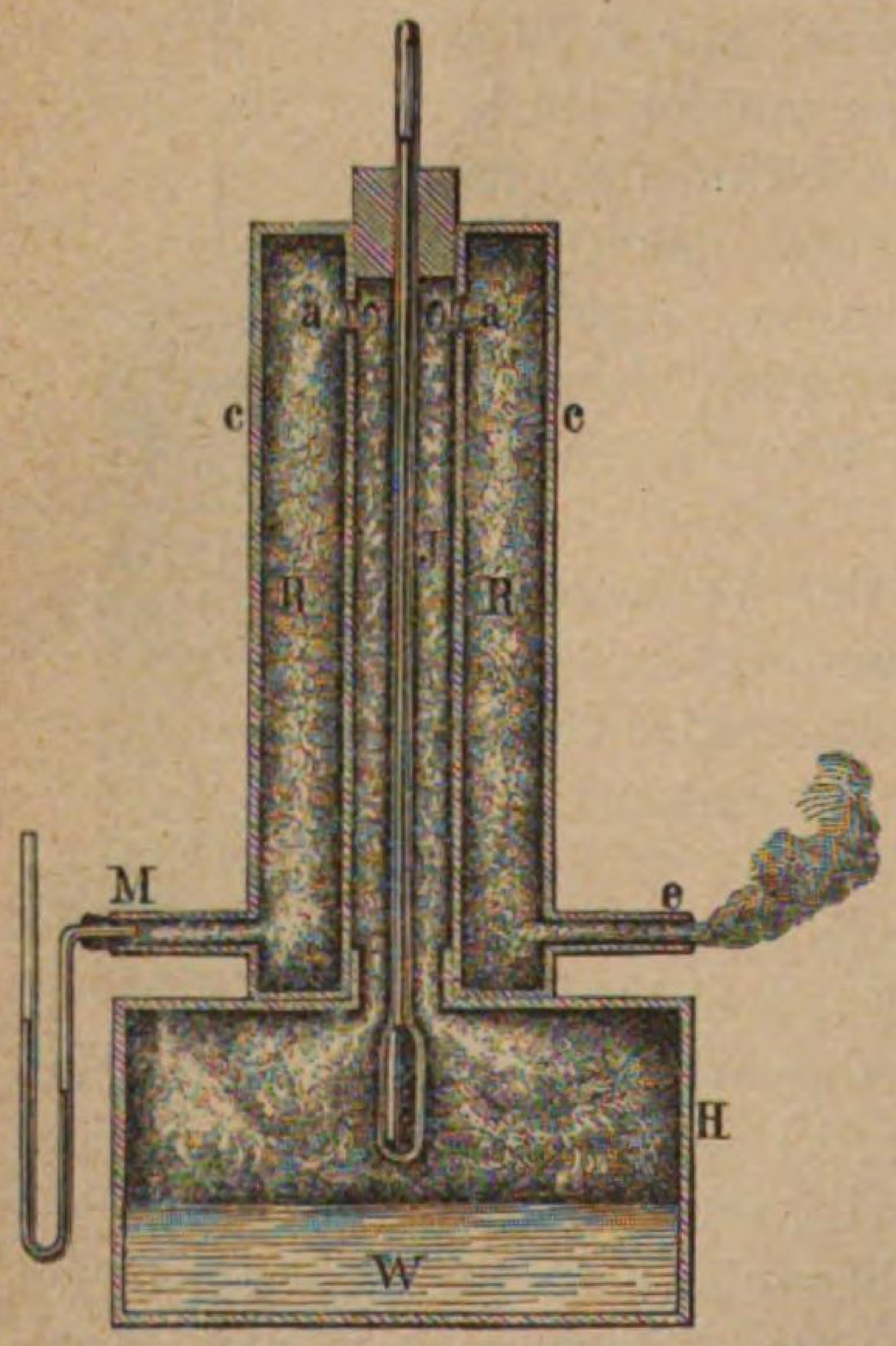
Die grösste Aufmerksamkeit ist bei der Verfertigung oder Prüfung der Thermometer auf die Bestimmung der beiden festen Punkte, des Nullpunktes und des Siedepunktes zu verwenden. Es wird daher nothwendig sein, die dahin zielenden Maasnahmen etwas näher zu betrachten.

Um zunächst den Nullpunkt des Thermometers zu bestimmen, füllt man ein cylindrisches Gefäss, welches nahe an seinem Boden eine Oeffnung hat, um das Wasser ablaufen zu lassen, vollständig mit klein gestossenem Eis. (Fig. 3.) In das Eis senkt man dann das Thermometer in vertikaler Stellung hinein, indem man dafür sorgt, dass das Ende des Quecksilberfadens gerade eben oberhalb des Eises gesehen werden kann. Man hat, wenn das Gefäss des Thermometers nicht sehr gross ist, nicht sehr lange darauf zu warten, dass der Quecksilberfaden sich bei einem ganz bestimmten Punkte feststellt. Diese Stelle wird dann durch einen feinen Strich markirt, und daneben, am besten auf dem Stiele des Thermometers selbst das Zeichen 0 gemacht. Die Bestimmung des Nullpunkts darf man nicht sofort nach der Verfertigung des Thermometers vornehmen, da die Erfahrung gezeigt hat, dass mit der Zeit der Nullpunkt

etwas in die Höhe rückt. Der Grund dieser Aenderung liegt in dem äussern Luftdrucke, welchem im Innern des von aller Luft befreiten Gefässes kein Druck entgegenwirkt. Dadurch wird das Volumen des Gefässes etwas kleiner und bei der Temperatur des schmelzenden Eises reicht der Quecksilberfaden in der Röhre etwas höher hinauf. Meist ist erst nach einigen Monaten das Volumen des Gefässes constant geworden. Ferner darf man den Nullpunkt nicht unmittelbar nachher bestimmen, nachdem man das Thermometer in siedendes Wasser getaucht oder nur zu einer hohen Temperatur erwärmt hat, indem auch dadurch eine kleine Aenderung der Capacität des Gefässes eintritt, welche erst in einiger Zeit wieder verschwindet. Damit hierdurch keine bleibende Aenderung der Capacität des Gefässes eintrete, ist es nach Beobachtungen von Regnault und Jolly gut, wenn man vor dem Zuschmelzen des Thermometers dasselbe dauernd und mehrmals bis zur Siedetemperatur des Quecksilbers erhitzt.

Zur Bestimmung des zweiten festen Punktes ist es nicht hinreichend, dass man das Thermometer einfach in Wasser taucht, welches bei einem Barometerstande von 760^{mm} siedet; man würde damit nur sehr ungenaue Resultate erhalten. Die Siedetemperatur des Wassers selbst unter demselben Barometerstande ist nämlich keineswegs vollkommen constant, wie wir es vorhin der Einfachheit wegen annahmen. Ist das Wasser nicht vollkommen rein, so siedet das Wasser erst bei höherer Temperatur. Auch die Beschaffenheit des Gefässes, in welchem das Wasser siedet, ist auf die Siedetemperatur von Einfluss. Nach den Beobachtungen von Marcet und Magnus siedet in einem vollständig reinen Glase das Wasser erst bei höherer Temperatur als in einem nicht ganz reinen, und in diesem noch bei höherer Temperatur, als in einem Gefässe von Metall. Ferner ist in siedendem Wasser die Temperatur keineswegs überall dieselbe; sie ist nur nahe an der Oberfläche die als Siedetemperatur angenommene, und nimmt zu, je tiefer man das Thermometer in das Wasser hinabtaucht.

Fig. 4.



Alle diese Unsicherheiten vermeidet man, wenn man das Thermometer nur in den aus siedendem Wasser entweichenden Dampf taucht und passend dafür sorgt, dass es die Temperatur des Dampfes annimmt. Nach den Beobachtungen Rudbergs ist der Stand des Quecksilbers in einem Thermometer, welches man in die aus siedendem Wasser aufsteigenden Dämpfe taucht, immer derselbe, mag das Wasser rein sein oder nicht, mag es in einem Glasgefässe oder in einem solchen aus Metall sieden, vorausgesetzt, dass der Barometerstand, bei welchem das Sieden eintritt, 760^{mm} beträgt.

Um mit dem aus siedendem Wasser entweichenden Dampfe die Siedetemperatur zu bestimmen, wendet man ein Gefäss an, dessen Einrichtung Fig. 4 erkennen lässt. Dasselbe besteht aus zwei Theilen, dem Wasser-

behälter *H* und dem luftdicht darauf gesetzten Cylinder *c c*, welcher eine doppelte Wand besitzt, so dass zwischen den beiden Wänden ein ziemlich grosser Zwischenraum sich befindet. In den innern Raum *J* dieses Cylinders wird das Thermometer eingebracht und mit einem durchbohrten Kork in der in der Zeichnung angegebenen Weise befestigt. In den Behälter *H* wird dann Wasser eingefüllt, jedoch nur so weit, dass nach Aufsetzen des Cylinders das Gefäss des Thermometers nicht vom Wasser berührt wird. Das Wasser in dem Gefässe wird durch eine untergesetzte Lampe zum Sieden gebracht. Die Dämpfe steigen dann in den innern Raum *J* auf, umgeben das Thermometer und bringen es auf die Siedetemperatur. Nahe dem obern Ende des Cylinders treten die Dämpfe durch die Oeffnungen *a* in den äussern Raum *R* und verhindern, indem sie den innern Raum *J* vollständig umhüllen, dass derselbe sich abkühlt. Schliesslich entweichen die Dämpfe durch die Oeffnung *e*. Um einen allenfallsigen stärkeren Druck der Dämpfe im Innern des Gefässes, als der äussere Luftdruck ist, zu erkennen, wird schliesslich in die Oeffnung *M* noch ein kleines Quecksilbermanometer eingesetzt.

Das Thermometer wird nun so tief in den Cylinder *J* hineingeschoben, dass, wenn das Quecksilber die Siedetemperatur angenommen hat, der Faden nur soeben aus dem Pfropfen hervorragt. Die Stelle, an welcher die Spitze desselben sich befindet, wird als die Siedetemperatur des Wassers markirt. War der Barometerstand während des Versuches genau 760^{mm} und zeigte das Manometer *M*, dass die Expansivkraft des Dampfes gleich dem Drucke der äussern Luft war, so bedarf es zur Fertigstellung des Thermometers, vorausgesetzt, dass das Thermometerrohr genau cylindrisch ist, nur noch der Theilung des gefundenen Abstandes des Null- und Siedepunktes, und zwar, wenn ein Thermometer nach Celsius hergestellt werden soll, in 100 gleiche Theile.

Ist der Barometerstand ein anderer, oder zeigt das Manometer *M* an, dass der Druck der Dämpfe im Innern etwas grösser ist als der der Luft, so ist die gefundene Siedetemperatur eine andere als die zur Normaltemperatur angenommene. Man hat dann zunächst den Druck der Dämpfe zu bestimmen, indem man zu dem beobachteten Barometerstande die Differenz der Quecksilberstände in dem Manometer hinzuaddirt, und dann in den später anzugebenden Spannkraftstabellen die diesem Dampfdrucke entsprechende Temperatur aufzusuchen. Erhält man zum Beispiel auf diese Weise, dass der Druck des Dampfes gleich 733^{mm} ist, so findet man in den Spannkraftstabellen, dass die Temperatur des Dampfes 99^0 ist. Man hat dann den Raum zwischen dem Nullpunkte und dem Siedepunkte nur in 99 gleiche Theile zu theilen, anstatt in 100, um ein mit der Celsius'schen Skala versehenes Thermometer herzustellen.

Die auf diese Weise erhaltene Theilung wird dann unterhalb des Nullpunktes und oberhalb des Siedepunktes weiter fortgesetzt, um mit dem Thermometer auch niedrigere und höhere Temperaturen bestimmen zu können.

Anstatt der Theilung in 100 Theile findet man häufig noch zwei andere Skalen, in Deutschland die sogenannte Reaumur'sche, in England die Fahrenheit'sche Skala angewandt. Die erstere unterscheidet sich von der Celsius'schen Skala nur dadurch, dass der Abstand der beiden festen Punkte in 80 Theile, anstatt in 100 Theile getheilt ist; die Nullpunkte

beider Theilungen sind dieselben. Es ist daher 1^0 nach Reaumur gleich $^{100}/_{80}$ oder $^5/_4$ nach Celsius; 1^0 Celsius gleich $^4/_5$ nach Reaumur. Um daher Angaben nach Reaumur in solche nach Celsius zu verwandeln, hat man dieselben nur mit 1,25, um Angaben nach Celsius in solche nach Reaumur zu verwandeln, dieselben mit 0,8 zu multipliciren.

Die Skala nach Fahrenheit bezeichnet den Nullpunkt der andern Theilungen mit 32, und theilt dann den Abstand der beiden festen Punkte in 180 gleiche Theile. Es ist somit

$$1^0\,C = 0^0{,}8\,R = 1^0{,}8\,F$$
$$1^0\,R = 2^0{,}25\,F = 1^0{,}25\,C$$
$$1^0\,F = 0^0{,}555 = {}^5/_9{}^0\,C = 0^0{,}444 = {}^4/_9{}^0\,R.$$

Um Angaben nach der Fahrenheit'schen Skala in solche nach der Celsius'schen zu verwandeln, hat man daher von der gegebenen Zahl erst 32 zu subtrahiren und den Rest mit $^5/_9$ zu multipliciren, oder x^0 nach Fahrenheit sind nach Celsius $(x - 32)\,{}^5/_9$. Zur Reduction auf Reaumur'sche Grade hat man die ebenfalls um 32 verminderte Zahl der Fahrenheit'schen Skala mit $^4/_9$ zu multipliciren. Für den Nullpunkt der Fahrenheit'schen Skala erhält man daher

$$0^0\,F = -\,17^0{,}777\,C = -\,14^0{,}222\,R.$$

Von diesen drei Skalen ist jedenfalls diejenige, welche den Abstand zwischen Nullpunkt und Siedepunkt in 100 Theile theilt, die bequemste und rationellste, die unbequemste die Fahrenheit'sche[1]).

Bisher haben wir ausdrücklich vorausgesetzt, dass das Innere der von uns angewandten Thermometerröhre, wenigstens so weit auf derselben die Theilung reicht, vollkommen cylindrisch wäre. Nur dann hat auf den nach der angegebenen Methode verfertigten Thermometern der Grad dieselbe Bedeutung, da wir jene Temperaturerhöhung als diejenige eines Grades bezeichneten, welche bewirkt, dass das Quecksilber sich um 0,01 des Raumes ausdehnt, um welchen es sich bei der Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt ausdehnt. Denn durch die angegebene Theilung hat der Abstand zweier Theilstriche nur dann diese Bedeutung, wenn die Röhre ein vollkommener Cylinder ist. Solche Röhren wird man jedoch selten oder nie finden, deshalb ist es nöthig, die angewandten Röhren zu calibriren. Man kann dazu einen doppelten Weg einschlagen: entweder calibrirt man die Röhren vor dem Anblasen des Gefässes, oder nachdem man das Thermometer ganz fertig gemacht hat. Folgende Methode, welche sich in beiden Fällen anwenden lässt, ist im Princip mit derjenigen von Bessel gleich[2]), sie setzt zur Vereinfachung nur voraus, dass man von einem kleinen Stück der Röhre, welches etwa die Länge von 10^0 hat, überzeugt ist, dass an dieser Stelle die Abstände der einzelnen Theilstriche gleichen Volumtheilen der Röhre entsprechen.

Nehmen wir an, das Thermometer sei fertig, und gerade von dem Nullpunkte an bis zum Theilstriche 10 sei die Röhre genau cylindrisch, und wir wollten die Strecke zwischen dem Nullpunkte und dem Siede-

---

1) Ueber die Idee, welche Fahrenheit bei Herstellung seiner Skala leitete, sowie überhaupt Historisches über die Thermometer, siehe *Gehler's* physik. Wörterbuch 2. Aufl. Band IX. 2. Abthlg. Leipzig 1839. Art. Thermometer.

2) *Bessel,* Poggend. Annal. Bd. VI.

punkte calibriren. Man bewirkt dann durch Umkehren des Thermometers, dass das Quecksilber in die Röhre hineinfliesst, was, da dieselbe über dem Quecksilber luftleer ist, ohne Mühe geschehen kann, und dass das Ende des Quecksilbers ungefähr bei 70° steht. Ist das geschehen, so trennt man unterhalb des Nullpunktes durch Erwärmen, oder dadurch, dass man mit der Stichflamme an diese Stelle hin bläst, einen Quecksilberfaden ab, dessen Länge ungefähr 90° beträgt, und bewirkt durch Schütteln, dass das untere Ende gerade an dem Nullpunkte der Theilung steht. Wenn dann das Thermometer horizontal gelegt wird, bleibt der Faden ruhig an seiner Stelle, nehmen wir an, das obere Ende des Fadens stehe genau bei 90°. Dann wird durch gelindes Neigen und Stossen bewirkt, dass der Faden vorangeht, so dass das untere Ende sich bei 5° befindet. Das obere Ende des Fadens ist dann ebenfalls voran gerückt, und zwar, wenn den Theilstrichen von 90—95 dasselbe Volum entspricht, wie denen von 0—5, gerade bis 95; ist das Volum kleiner, so muss das Quecksilber etwas weiter rücken, ist es grösser, nicht ganz den Theilstrich 95 erreichen. Reiche das Quecksilber bis 95,1. Da der Raum vom Theilstriche 5 bis zu dem Theilstriche 90 jetzt noch gerade so mit Quecksilber ausgefüllt ist, als vorher, so entspricht das Volumen der Röhre von 90—95,1 genau dem Volumen von 0°—5. Da man nun für die Strecke von 5° annehmen darf, die Röhre sei genau cylindrisch, so erhalten wir für das zwischen zwei Theilstrichen an dieser Stelle enthaltene Volumen, auf jenes zwischen zwei Theilstrichen von 0—10° enthaltene bezogen $\frac{5}{5,1}$ oder 0,98. Darauf schiebt man den Faden voran, bis sein unteres Ende auf 10 reicht, beobachtet, wo das obere Ende steht, und berechnet den Werth einer Abtheilung in derselben Weise.

Ist das geschehen, so bringt man den Quecksilberfaden wieder zurück, so, dass das untere Ende wieder am Nullpunkte steht und verkürzt den abgetrennten Faden um 10°, so dass jetzt das obere Ende bei 80° steht und bestimmt den Werth der Theilungen zwischen 80 und 90 ganz in der soeben angegebenen Weise. Dann benutzt man die Kenntniss der Theilungen zwischen 90 und 100 dazu, um ebenso den Werth der zwischen 10° und 20° liegenden zu bestimmen. Ist das geschehen, so verkürzt man jetzt den Faden so weit, dass sein unteres Ende auf 0, sein oberes auf 60 zeigt, und bestimmt zunächst den Werth der Theilungen zwischen 60 und 70, dann mit Hülfe der Kenntniss der Werthe zwischen 10 und 20 auch die Strecke von 70—80, ferner, da man die Theilungen von 80—100 kennt, auch, indem man den Faden von 80—100 verschiebt, den Werth der Theilungen zwischen 20 und 40. Um dann schliesslich die Strecke von 40 bis 60 zu bestimmen, hat man noch einmal den Faden um 20° zu verkürzen, und indem man dann das untere Ende von 0, das obere von 40 ab verschiebt, erhält man die Werthe der zwischen 40 und 60 liegenden Theilungen auf den Werth des Abstandes zweier Theilstriche zwischen 0 und 10 als Einheit bezogen.

Die auf diese Weise bestimmten Werthe stellt man dann in eine Tabelle zusammen; sie geben uns das zwischen je zwei Theilstrichen der Skala von 0°—100° enthaltene Volumen, bezogen auf das zwischen je zwei Theilstrichen von 0—10° enthaltene Volumen als Einheit. Zur Bestimmung

der Temperaturen muss dann noch untersucht werden, welchen Werth das als Einheit genommene Volum in Bezug auf das zwischen dem Nullpunkte und dem Siedepunkte enthaltene Volumen hat; ob es gerade 0,01 desselben beträgt, der Abstand zweier Theilstriche zwischen den Punkten 0 und 10 der Theilung also gerade 1^0 beträgt. Um dies zu erhalten, sieht man unmittelbar, ist es nur nothwendig, dass man die sämmtlichen Volumina, welche man soeben bestimmt hat, summirt und die so erhaltene Summe durch 100 dividirt. Der so erhaltene Quotient gibt uns an, ein wie grosser Theil des von uns als Einheit gewählten Volumens gleich dem hundertsten Theile des Raumes ist, um welchen das Quecksilber des Thermometers sich ausdehnt, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu derjenigen des siedenden Wassers erwärmt ist, ein wie grosser Theil also gleich einem Grade ist. Mit Hülfe dieses Werthes wird dann schliesslich eine Tabelle entworfen, welche angibt, welche Temperatur das Thermometer anzeigt, wenn der Quecksilberfaden bei einer bestimmten Stelle steht. Habe man, um dieses an einem Beispiele noch klarer zu machen, z. B. gefunden, dass in der gewählten Volumeinheit der Rauminhalt betrage zwischen den Theilstrichen

0—5	5—10	10—15	15—20	20—25	25—30
5	5	4,9	4,9	5	5,1

so würde der Raum zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen von 10—20 betragen 0,98 der gewählten Einheit, und zwischen 25—30 betragen 1,02 derselben. Nun habe man weiter gefunden, dass die von uns gewählte Volumeinheit nicht gerade 0,01 des Raumes sei, um welchen das Quecksilber des Thermometers beim Erwärmen von der Schmelztemperatur des Eises bis zur Siedetemperatur des Wassers sich ausdehnt, sondern 0,0099, so würde folgende Tabelle die Angaben unseres Thermometers vollständig corrigiren.

Stand d. Quecksilbers an der Theilung	Volumzunahme in d. gewählten Einheit	Werthe der Angaben der Theilung in Graden nach Celsius	Stand d. Quecksilbers an der Theilung	Volumzunahme in d. gewählten Einheit	Werthe der Angaben der Theilung in Graden nach Celsius
0	0	0	16	15,88	15,72
1	1	0,99	17	16,86	16,69
2	2	1,98	18	17,84	17,66
3	3	2,97	19	18,82	18,63
4	4	3,96	20	19,80	19,60
5	5	4,95	21	20,80	20,59
6	6	5,94	22	21,80	21,58
7	7	6,93	23	22,80	22,57
8	8	7,92	24	23,80	23,56
9	9	8,91	25	24,80	24,55
10	10	9,90	26	25,82	25,56
11	10,98	10,87	27	26,84	26,57
12	11,96	11,84	28	27,86	27,58
13	12,94	12,81	29	28,88	28,59
14	13,92	13,78	30	29,90	29,60
15	14,90	14,75			

Der in der ersten Columne angeführten Angabe der Theilung des Thermometers würde die in der dritten angegebene Temperatur entsprechen.

Die angegebene Methode, ein sonst fertiges Thermometer zu calibriren, hat mehrere Schwierigkeiten; zunächst ist es schwer den Quecksilberfaden von der gewünschten Länge abzutrennen, und dann denselben in dem engen Thermometerrohr durch Schütteln zu bewegen und an eine genau bestimmte Stelle hin zu bringen. Viel leichter ist es, das Thermometerrohr zu calibriren, ehe das Gefäss angesetzt ist, wenn also das Rohr noch an beiden Enden offen ist. Wenn man sich daher die Thermometer selbst verfertigt und nicht solche vom Mechaniker gelieferte untersuchen muss, so wird man am besten thun, die Röhren vorher zu calibriren. Man versieht zu dem Ende die Röhre von einem dem einen Ende derselben nahe liegenden Nullpunkte aus mit einer Theilung, etwa in halbe Millimeter; saugt in dieselbe einen Quecksilberfaden von der gewünschten Länge und legt sie horizontal hin. Man bringt dann das eine Ende der Röhre mit einer kleinen Luftpumpe oder Compressionspumpe in Verbindung und kann so den Quecksilberfaden beliebig hin und her treiben und verkürzen. Die Methode des Calibrirens ist dann dieselbe wie vorhin.

Ist dann das Rohr mit einem passenden Gefässe versehen, mit Quecksilber gefüllt und geschlossen, so bestimmt man den Nullpunkt und Siedepunkt, indem man beobachtet, an welchem Striche der Theilung das Quecksilber steht, wenn das Thermometer in schmelzendes Eis oder in den Dampf des siedenden Wassers getaucht ist. Eine für das Instrument entworfene Tabelle verwandelt dann die an der Theilung abgelesene Zahl in Grade. Nehmen wir an, die Calbrirung habe das Rohr als vollkommen cylindrisch ergeben, und im schmelzenden Eise stehe das Quecksilber bei dem Theilstriche a, im Dampfe des siedenden Wassers bei b, so ist der Abstand $b - a = 100^0$, und

$$\frac{b-a}{100} = n$$

Theilstriche entsprechen der Temperaturerhöhung um einen Grad. Steht dann in einem bestimmten Falle das Quecksilber bei dem Theilstriche $a + x$, so ist $\frac{x}{n}$ die Anzahl der angezeigten Grade.

Zu wissenschaftlichen Untersuchungen sind so construirte Thermometer ebenso bequem als diejenigen, welche vom Nullpunkte aus getheilt sind; sonst haben sie die Unbequemlichkeit, dass sie ohne Reductionstabelle auch nicht zu annähernden Temperaturbestimmungen gebraucht werden können[1]).

§. 3.

Gewichtsthermometer. Die in dem vorigen Paragraphen angegebene Methode zur Herstellung genauer Thermometer, d. h. solcher, welche in der That

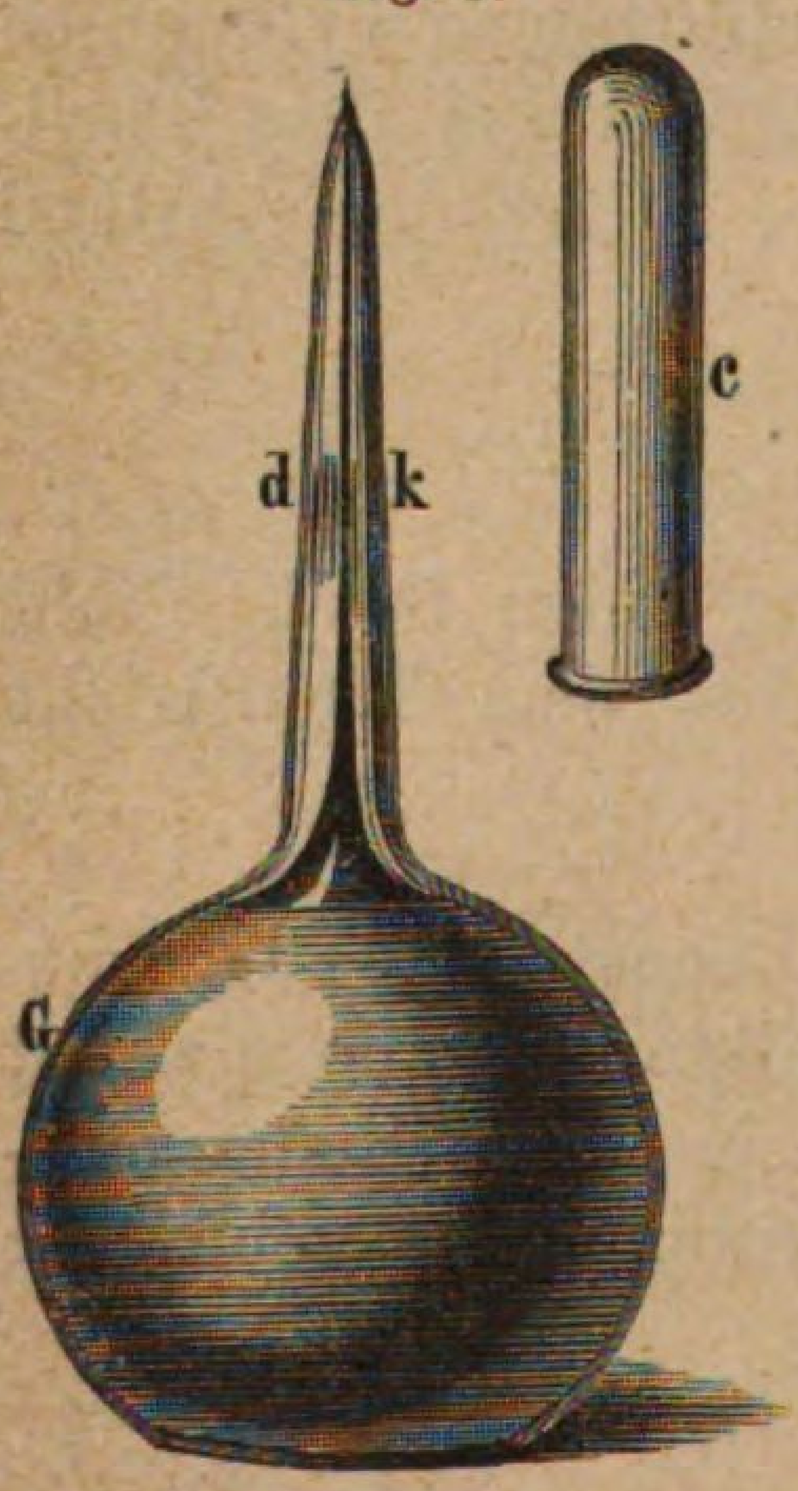
---

1) Weiteres über das Calibriren der Thermometer siehe *Gehler's* physik. Wörterbuch a. a. O. *Oettingen*, Ueber die Correction der Thermometer, insbesondere über Bessel's Calibrirmethode, Dorpat 1865. *Carl* über Thermometer in Carl's Repertorium für physikaliche Technik. Bd. II.

die Temperaturen in der allgemein gewählten Einheit anzugeben im Stande sind, zeigt, dass die Herstellung derselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Bei ihrer Anwendung bieten dieselben noch eine andere Schwierigkeit, welche es in einzelnen Fällen unmöglich macht, selbst mit den besten Instrumenten die Temperatur mit äusserster Genauigkeit zu bestimmen. Wir bestimmen mit diesen Instrumenten die Temperatur durch die Volumänderung, welche das auf die zu untersuchende Temperatur erwärmte Quecksilber im Thermometer erfährt. Es ist demnach nothwendig, dass das gesammte im Thermometer enthaltene Quecksilber auf die gewünschte Temperatur erwärmt werde. Das ist oft nicht möglich. Diese Thermometer haben, wenn sie nicht zur Bestimmung nur geringer Temperaturdifferenzen dienen sollen, eine ziemliche Länge, eine um so grössere, je genauer ihre Angaben sein sollen. Es ist deshalb oft nicht möglich, die Thermometer in einen Raum, etwa in ein Wasserbad, so tief einzusenken, dass der ganze Quecksilberfaden sich in demselben befindet, und somit die zu bestimmende Temperatur erhält. Der über dem Raum hervorragende Faden hat dann eine andere, meist nicht einmal bestimmbare Temperatur, und deshalb zeigt dann das Thermometer eine andere als die gesuchte Temperatur. Wie man diesen Fehler wenigstens mit grosser Annäherung corrigiren kann, werden wir später zeigen.

Wegen dieser Umstände wandten zuerst Dulong und Petit, und später Regnault und andere vielfach Quecksilberthermometer an, welche auf einem andern Principe beruhen, Gewichts- oder Ausflussthermometer. Ein Gefäss wird bei 0^0 vollständig mit Quecksilber gefüllt und gewogen; erwärmt man dann dasselbe, so fliesst eine gewisse Menge Quecksilber aus; eine neue Wägung desselben wird dasselbe leichter ergeben und der Gewichtsverlust setzt uns dann in den Stand, die Temperatur, bis zu welcher es erwärmt war, zu bestimmen.

Fig. 5.



Die Gewichtsthermometer bestehen aus einem Glasgefäss (Fig. 5), welches mit einem geraden oder doppelt gebogenen Capillarrohre k versehen ist, das in einer feinen Spitze endigt. Das Rohr k ist nur so lang, dass die Spitze eben aus dem Raume hervorragt, dessen Temperatur bestimmt werden soll.

Man füllt das Gefäss mit Quecksilber ganz in derselben Weise, wie wir es bei dem Thermometer beschrieben haben, und kocht dann, indem man das Gefäss auf ein kleines Sandbad stellt, dasselbe mehrmals vollständig aus, um alle Luft und alle Feuchtigkeit aus dem Apparate zu vertreiben. Man lässt dann den Apparat erkalten und bringt ihn schliesslich in schmelzendes Eis, während man, ähnlich wie in Fig. 2 die Spitze immer im Quecksilber lässt. Hat der Apparat die Temperatur des schmelzenden Eises angenommen, was man daran erkennt, dass bei einem Herabschieben des Rohres A (Fig. 2), so dass die Spitze aus dem Quecksilber hervorragt, das in dem Gefässe enthaltene Quecksilber bis in die Spitze reicht und dort unverändert stehen bleibt, so zieht man das Rohr A ab, zieht den Apparat

etwas aus dem Eise hervor, trocknet rasch das Cappillarrohr k, und setzt die quecksilberdicht schliessende Kapsel C auf das Gefäss. Dadurch wird verhindert, dass bei dem folgenden Verfahren durch die Erwärmung von der in dem Gefässe enthaltenen Quecksilbermenge etwas verloren geht. Nachdem dann der Apparat vorsichtig abgetrocknet ist, wird er gewogen. Wenn man dann von dem gefundenen Gewichte das vorher bestimmte des leeren Gefässes und der Kapsel abzieht, so erhält man das Gewicht des in dem Gefässe bei 0^0 enthaltenen Quecksilbers. Dasselbe sei gleich P.

Dann wird der Apparat bis zur Siedetemperatur erhitzt, indem man ihn, wie das Thermometer in den innern Raum I des Gefässes Fig. 4. bringt. Durch die Erwärmung dehnt sich das Quecksilber stärker aus als das Glas und ein Theil des erstern fliesst aus dem Gefässe heraus. Das ausfliessende Quecksilber lässt man in einer Schale sich ansammeln. Die Temperatur der Dämpfe bestimmt man aus dem zugleich beobachteten Barometerstand und den Spannkraftstabellen; nehmen wir an, sie sei gerade 100^0. Man wiegt dann das herausgenommene und wieder erkaltete Gefäss und erhält so die Quecksilbermenge, welche das Gefäss bei der Temperatur 100^0 enthält. Sei das Gewicht desselben gleich P' und das des ausgeflossenen Quecksilbers die Differenz $P - P' = \pi$.

Fig. 6.

Wenn man dann den Apparat von 0^0 bis zu irgend einer andern Temperatur t^0, welche bestimmt werden soll, erwärmt, so wird eine andere Quecksilbermenge p aus dem Gefässe ausfliessen. Hat man diese durch Wägung bestimmt, so kann man mit Hülfe dieser Daten die gesuchte Temperatur ebenso bestimmen als mit dem vorhin beschriebenen Quecksilberthermometer. Dieselbe ist, wie wir sofort ableiten werden, in Graden der Centesimalskala

$$t = 100 \cdot \frac{p\,(P-\pi)}{\pi\,(P-p)},$$

oder wenn man den für einen und denselben Apparat constanten Coefficienten

$$100 \cdot \frac{P-\pi}{\pi} = C$$

setzt,

$$t = C \cdot \frac{p}{P-p}.$$

Man erhält also mit dem Gewichtsthermometer die gesuchte Temperatur, wenn man einen für jedes Intrument constanten Coefficienten mit dem Quotienten aus dem Gewichte des bei dieser Temperatur ausgeflossenen und demjenigen des zurückgebliebenen Quecksilbers multiplicirt.

Um dieses nachzuweisen ist es nothwendig, etwas genauer zu untersuchen, wodurch wir eigentlich beim Quecksilberthermometer die Temperaturen bestimmen. Sei zu dem Ende AC ein Quecksilberthermometer, dessen Nullpunkt bei a, dessen Siedepunkt bei b liege, dasselbe sei mit einer willkürlichen Theilung versehen, so dass der Voluminhalt der Röhre zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen derselbe sei. Bei der Temperatur des schmelzenden Eises reicht das Quecksilber bis a; nennen wir den bis hierher reichenden Theil des Thermometers das Gefäss,

und sei der Rauminhalt bis hierher, wenn die Temperatur gleich 0^0 ist, gleich v_0.

Sei nun ferner z_0 der Rauminhalt zwischen je zwei Theilstrichen, vorausgesetzt dass das ganze Thermometer bis oben hin die Temperatur 0^0 hat. Dieser Rauminhalt z_0 wird irgend ein Bruchtheil der Capacität v_0 des Gefässes sein, sei

$$z_0 = \frac{1}{m} \cdot v_0.$$

Wenn man nun das Thermometer erwärmt, so wird sich das Gefäss ausdehnen, ebenso auch die Röhre, und wenn Röhre und Gefäss von demselben Glase sind, wird der Rauminhalt genau in demselben Verhältnisse zunehmen als der des Gefässes; dasselbe gilt dann auch von dem zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen enthaltenen Raume. Dieser wird also bei jeder Temperatur derselbe Bruchtheil des augenblicklichen Rauminhaltes des Gefässes sein, es wird immer

$$z = \frac{1}{m} \cdot v.$$

Wenn das Thermometer im schmelzenden Eise steht, dann wird das in ihm enthaltene Quecksilber bis zum Punkte a stehen, es wird ebenfalls das Volum v_0 haben.

Wird jetzt das Thermometer bis zur Temperatur des bei einem Barometerstand von 760^{mm} siedenden Wassers erhitzt, so wird das Volumen des Gefässes v_{100} und das zwischen je zwei benachbarten Theilstrichen enthaltene $\frac{1}{m} \cdot v_{100}$.

Das Quecksilber, welches bei der Temperatur des schmelzenden Eises gerade bis a reichte, dehnt sich dann ebenfalls aus, sein Volum wird v'_{100} und es reicht in der Röhre jetzt bis b. Die Differenz $v'_{100} - v_{100}$ gibt uns deshalb das Volumen des in der Röhre zwischen den Marken a und b enthaltenen Quecksilbers. Da nun $\frac{1}{m} v_{100}$ der Rauminhalt zwischen je zwei Theilstrichen ist, so gibt uns der Quotient

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{\frac{1}{m} \cdot v_{100}} = n$$

die Anzahl n der zwischen a und b enthaltenen Theilstriche. Nach der Centesimalskala bezeichnen wir dann die Temperatur des Quecksilbers mit 100^0, und der Quotient $\frac{n}{100}$ gibt uns an, um wieviel Theilstriche von einem bestimmten Punkte an das Quecksilber steigt, wenn die Temperatur um einen Grad der Centesimalskala zunimmt.

Wenn man nun das Thermometer auf irgend eine andere Temperatur erwärmt, so wird das Volumen des Gefässes allgemein gleich v_t und der Rauminhalt der Röhre zwischen je zwei Theilstrichen $z = \frac{1}{m} v_t$. Das Volumen des Quecksilbers wird v'_t, der Ueberschuss dieses Volumens über das des Gefässes wird dann $v'_t - v_t$, und dieser Ueberschuss wird sich in der Röhre über dem Nullpunkt befinden. Die Anzahl x der Theilstriche,

um welche das Quecksilber über den Punkt a erhoben ist, wird dann gegeben sein durch den Quotienten:

$$\frac{v'_t - v_t}{\frac{1}{m} v_t} = x.$$

Um nun diese Temperatur nach Graden der Centesimalskala auszudrücken, haben wir dem Obigen gemäss, da das Quecksilber bei der Temperaturerhöhung um einen Grad die Strecke von $\frac{n}{100}$ Skalentheilen steigt, nur die Proportion zu bilden:

$$t : x = 1 : \frac{n}{100}$$

$$t = 100 \cdot \frac{x}{n} = 100 \cdot \frac{\frac{v'_t - v_t}{v_t}}{\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}}.$$

Die Zahl $\frac{1}{m}$ verschwindet aus dem Resultate, weil sie im Zähler und Nenner in ganz gleicher Weise vorkommt. Die in unserem Ausdrucke für t vorkommenden Quotienten $\frac{v'_t - v_t}{v_t}$ geben uns die Volumvermehrung des Quecksilbers bei der Temperatur t, gemessen nach dem jedesmal stattfindenden Volumen des Gefässes. Man bezeichnet diesen Quotienten als die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, er gibt den Ueberschuss der Ausdehnung des Quecksilbers über diejenige des Gefässes, bei einer Temperaturerhöhung von 0^0 auf t^0.

Die Temperatur t wird also mit dem Quecksilberthermometer gemessen durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers; sie ist nach der Centesimalskala gleich dem Quotienten aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers bei t^0 und derjenigen bei der Siedetemperatur des Wassers, bei 100^0, multiplicirt mit 100.

Um nun mit dem Gewichtsthermometer die Temperatur genau ebenso zu bestimmen, müssen wir dort ebenfalls die scheinbaren Ausdehnungen des Quecksilbers in den verschiedenenen Temperaturen vergleichen. Da Gewicht und Volumen bei derselben Temperatur einander proportional sind, so bietet das keine Schwierigkeit.

Das Gewicht des im Gefässe enthaltenen Quecksilbers bei 0^0 war P. Bei der Temperaturerhöhung des Thermometers auf 100^0 floss eine gewisse Menge, deren Gewicht π war, ab, jene Menge, welche im Quecksilberthermometer den Raum ab ausfüllt. Das Volum dieser Menge, welches unserer Differenz $v'_{100} - v_{100}$ gleich ist, sei gleich u_{100}. Ist nun s_{100} das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 100^0, so ist

$$u_{100} \cdot s_{100} = \pi$$

$$v'_{100} - v_{100} = u_{100} = \frac{\pi}{s_{100}}.$$

Durch die Erwärmung des Gefässes auf 100^0 wurde die Capacität des-

selben v_{100}. Das Gewicht des in dem Gefässe dann enthaltenen Quecksilbers ist $P - \pi$, also

$$v_{100} = \frac{P - \pi}{s_{100}},$$

somit ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers bei der Temperaturerhöhung von $0^0 - 100^0$

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}} = \frac{\pi}{P - \pi}.$$

Für die scheinbare Ausdehnung bei t^0 erhalten wir ganz auf dieselbe Weise:

$$u_t \cdot s_t = p,$$

wenn wir mit u_t das Volumen des ausgeflossenen Quecksilbers und mit s_t das specifische Gewicht bei der Temperatur t bezeichnen. Daraus

$$v'_t - v_t = \frac{p}{s_t}.$$

Das Volumen des Gefässes bei dieser Temperatur ist v_t; das Gewicht des darin bei dieser Temperatur enthaltenen Quecksilbers war $P - p$, demnach

$$v_t = \frac{P - p}{s_t},$$

somit die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers bei einer Erwärmung von 0^0 auf t^0

$$\frac{v'_t - v_t}{v_t} = \frac{p}{P - p}.$$

Daraus erhalten wir sonach die Temperatur in Graden der Centesimalskala ausgedrückt

$$t = 100 \frac{\frac{v'_t - v_t}{v_t}}{\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}} = 100 \cdot \frac{\frac{p}{P - p}}{\frac{\pi}{P - \pi}} = 100 \cdot \frac{p\,(P - \pi)}{\pi\,(P - p)}$$

den von uns vorhin angegebenen Ausdruck. Man sieht somit, dass auf diese Weise berechnet die von einem Gewichtsthermometer angegebenen Temperaturen identisch dieselben sind als die mit dem Röhrenthermometer — so kann man das im vorigen Paragraphen beschriebene füglich nennen — dass die von beiden gemachten Angaben vollkommen vergleichbar sind, vorausgesetzt jedoch, dass sich das zu beiden Thermometern verwandte Glas ganz gleichmässig ausdehnt[1]).

§. 4.

Das Luftthermometer. In den beiden letzten Paragraphen haben wir gezeigt, wie man die Ausdehnung einer Flüssigkeit dazu verwendet, um die Temperatur eines Raumes zu bestimmen. Zu demselben Zwecke kann man nun auch Gase, speciell die Luft, anwenden, und Luftthermometer construiren. Es genüge hier, das Princip, nach welchem man der-

1) *Regnault*, Mémoires de l'Académie des sciences T. XXI p. 149 ff.

artige Apparate herstellen und zur Messung der Temperaturen verwenden kann, anzugeben, da wir die Apparate bei der Betrachtung der Ausdehnung der Gase durch die Wärme genauer beschreiben werden.

Luftthermometer, welche ebenso eingerichtet sind als die Röhrenthermometer, lassen sich nicht gut herstellen, da, wie wir demnächst zeigen werden, die Ausdehnung der Luft zu bedeutend ist, sie beträgt von dem Gefrierpunkte des Wassers bis zum Siedepunkte mehr als $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens. Nach diesem Principe hergestellte Luftthermometer würden daher zu gross und deshalb zur Bestimmung von Temperaturen unpraktisch sein.

Man kann aber Luftthermometer ganz nach Art der Gewichtsthermometer construiren, und mit diesen aus der scheinbaren Ausdehnung der Luft die Temperatur bestimmen, wie dort aus der Ausdehnung des Quecksilbers. Wir bestimmen den Rauminhalt einer mit einem Capillarrohr versehenen Glaskugel bei der Temperatur des schmelzenden Eises, indem wir sie gefüllt mit Quecksilber abwiegen. Darauf füllen wir dieselbe mit trockener Luft und bringen sie wie das Gewichtsthermometer in einen mit Wasserdämpfen von der Temperatur 100^0 gefüllten Raum. Die Glaskugel wird sich dann ausdehnen, zugleich aber die darin enthaltene Luft; und in Folge dessen wird eine gewisse Quantität Luft daraus entweichen. Dann wird die Spitze des Capillarrohres zugeschmolzen, während das Thermometer noch in dem Dampfraume sich befindet. Darauf wird die Kugel herausgenommen, das Capillarrohr unter Quecksilber getaucht, die Spitze abgebrochen und das Thermometer abgekühlt. In Folge der Abkühlung zieht sich dann die Luft des Thermometers zusammen und durch den Druck der äussern Luft steigt das Quecksilber in demselben auf. Wird das Thermometer dann auf 0^0 abgekühlt und dafür gesorgt, dass das Quecksilber im Thermometer und ausserhalb desselben gleich hoch steht, so nimmt das eingedrungene Quecksilber genau den Raum ein, welchen die bei 100^0 aus dem Thermometer entwichene Luft bei 0^0 und demselben Barometerstand einnehmen würde. Das eingedrungene Quecksilber wird dann gewogen und aus seinem Gewichte jenes Volumen bestimmt.

Dann wird das Quecksilber wieder aus dem Apparate entfernt, derselbe mit trockener Luft gefüllt und in den Raum gebracht, dessen Temperatur t bestimmt werden soll. Man verfährt gerade so wie vorhin und bestimmt aus dem Gewicht des dann eingedrungenen Quecksilbers das Volumen der bei der Temperatur t aus dem Apparate entwichenen Luft bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Man hat darin alle Daten, um die Temperatur t zu bestimmen.

Setzen wir voraus, der Barometerstand sei während des ganzen Versuches derselbe gewesen, und sei v_0 das gemeinschaftliche Volumen der Kugel und der Luft bei der Temperatur 0^0. Ist dann v_{100} das Volumen des Gefässes bei 100^0, v'_{100} das Volumen der in dem Gefässe bei der Temperatur 0^0 enthaltenen Luft ebenfalls bei 100^0, so ist die scheinbare Ausdehnung der Luft bei der Temperaturerhöhung zu 100^0

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}.$$

Ist v_t das Volumen des Gefässes bei t^0 und v'_t dasjenige der Luft bei

t^0, welche bei 0^0 das Gefäss ausfüllte, so ist die scheinbare Ausdehnung der Luft bei der Temperaturerhöhung von 0^0 auf t^0

$$\frac{v'_t - v_t}{v_t}.$$

Somit ist die Temperatur t in Graden der Centesimalskala aus der scheinbaren Ausdehnung der Luft genau ebenso berechnet wie vorhin aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers

$$t = 100 \frac{\frac{v'_t - v_t}{v_t}}{\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}}}.$$

Um nun die scheinbaren Ausdehnungen aus den beobachteten Daten zu berechnen, sei q_{100} das Volumen des nach dem Erwärmen auf 100^0 in den Apparat eingetretenen Quecksilbers, also das Volumen der im siedenden Dampfe entwichenen Luft bei der Temperatur 0^0, so ist $v_0 - q_{100}$ das Volumen der in dem Apparate bei der Erwärmung auf 100^0 zurückgebliebenen Luft, bei 0^0. Diese Luft dehnte sich bei dem Erwärmen bis 100^0 auf das Volumen v_{100} des Gefässes aus, zur Berechnung des Volumens v'_{100}, auf welches sich bei der Temperaturerhöhung auf 100^0 das Volumen v_0 der in dem Apparate bei 0^0 eingeschlossenen Luft ausdehnte, haben wir daher die Proportion

$$v'_{100} : v_0 = v_{100} : v_0 - q_{100}$$

$$v'_{100} = \frac{v_0 \cdot v_{100}}{v_0 - q_{100}}$$

und daraus

$$\frac{v'_{100} - v_{100}}{v_{100}} = \frac{v_0}{v_0 - q_{100}} - 1 = \frac{q_{100}}{v_0 - q_{100}}.$$

Bezeichnen wir nun ebenso mit q_t das Volumen des nach der Erwärmung auf t^0 eingedrungenen Quecksilbers, so erhalten wir ebenso

$$v'_t = \frac{v_0 \cdot v_t}{v_0 - q_t}; \quad \frac{v'_t - v_t}{v_t} = \frac{q_t}{v_0 - q_t},$$

und daraus

$$t = 100 \frac{q_t (v_0 - q_{100})}{q_{100} (v_0 - q_t)}$$

die gesuchte Temperatur aus den in dem Versuche gefundenen Grössen.

Anstatt der hier vorkommenden Volume können wir auch direkt die beobachteten Gewichte des Quecksilbers einsetzen, da alle diese Volume jene des gewogenen Quecksilbers bei der Temperatur des schmelzenden Eises bedeuten. Nennen wir das Gewicht des Quecksilbers, welches das ganze Gefäss anfüllt, P, so ist $v_0 = \frac{P}{s_0}$, wo s_0 die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0^0 bedeutet. Ist π das nach dem Erwärmen auf 100^0 eingedrungene Quecksilber, so ist $\pi = q_{100} \cdot s_0$ und ist schliesslich p das nach dem Erwärmen auf t^0 eingedrungene Quecksilber, so ist $p = q_t \cdot s_0$. Damit können wir schreiben

$$t = \frac{p\,(P - \pi)}{\pi\,(P - p)} \cdot 100.$$

Man sieht, dass diese Temperaturbestimmung ganz auf demselben Princip beruht, wie diejenige mit dem Quecksilberthermometer; der Unterschied ist nur derjenige, dass wir hier die scheinbare Ausdehnung der Luft bei den verschiedenen Temperaturen mit derjenigen bei 100° vergleichen, während wir vorhin die scheinbaren Ausdehnungen des Quecksilbers mit einander verglichen.

Anders eingerichtete Luftthermometer werden wir später beschreiben, ebenso wie andere Methoden zur Bestimmung der Temperatur.

Welches von den beschriebenen Thermometern wir nun zur Bestimmung der Temperatur benutzen, ist an und für sich einerlei, jedes derselben kann uns in einer Skala die beobachteten Temperaturen wiedergeben. Jedes derselben wird aber auch, wenn wir in derselben Weise graduiren, also den Nullpunkt und Siedepunkt aufsuchen und den Raum, um welchen sich die thermometrische Substanz bei der Temperaturerhöhung von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des siedenden Wassers ausdehnt, in 100 gleiche Theile theilen, bei den beiden Normaltemperaturen die Angaben 0° und 100° liefern. Dadurch sind wir aber keinesweges sicher, dass alle diese Thermometer auch in allen andern Temperaturen dieselben Angaben machen, dass z. B. eine Temperatur, welche das Quecksilberthermometer zu 30° angibt, auch von dem Luftthermometer oder einem aus festen Körpern construirten Thermometer zu 30° angegeben wird. Es würde das voraussetzen, dass alle Körper sich ganz gleichmässig ausdehnen, dass alle Körper bei einer Temperaturerhöhung, welche das Quecksilberthermometer zu 30° bestimmt, um 0,3 des Volumens sich ausdehnen, um welches sie sich bei einer Temperaturerhöhung vom Nullpunkte bis zum Siedepunkte ausdehnen.

Um darüber Aufschluss zu erhalten, ist es nothwendig, dass wir die Ausdehnungen der verschiedenen Körper durch die Wärme mit einander vergleichen, während wir mit demselben Thermometer die Temperaturen bestimmen. Wir werden deshalb zunächst die Ausdehnung der Körper durch die Wärme untersuchen und dabei die Temperaturen mit dem Quecksilberthermometer oder mit dem Luftthermometer messen. Am Schlusse dieser Untersuchung werden wir dann auf die Vergleichung der Thermometer, somit auf die Messung der Temperaturen, zurückkommen.

§. 5.

Ausdehnung der isotropen festen Körper. Wenn wir einen Stab von irgend einer Temperatur an erwärmen, so dehnt er sich nach allen seinen Dimensionen aus, er wird länger, breiter und dicker.

Besitzt ein Stab bei der Temperatur des schmelzenden Eises die Länge l_0, so hat er bei einer andern höhern Temperatur eine grössere Länge; sei seine Länge bei der Temperatur 100° gleich l', so bezeichnet man den Quotienten

$$\frac{l' - l_0}{l_0} = \alpha,$$

welcher uns somit die Verlängerung des Stabes in Bruchtheilen der ursprünglichen Stablänge gibt, als den linearen Ausdehnungscoefficienten des Stabes. Durch die Temperaturerhöhung von der Temperatur des schmel-

zenden Eises bis zu derjenigen des siedenden Wassers geht also die Länge des Stabes über in

$$l' = l_0 (1 + \alpha).$$

Die Ausdehnung in die Breite muss, vorausgesetzt, dass der Stab nach allen Richtungen gleich beschaffen ist, ganz in demselben Verhältnisse vor sich gehen. Ist die Breite des Stabes b_0 bei der Temperatur 0^0, so muss dieselbe bei der Temperatur 100^0 ebenso sein

$$b' = b_0 (1 + \alpha).$$

Ganz das Gleiche muss auch von der Ausdehnung nach der dritten Dimension gelten, immer vorausgesetzt, dass der Stab nach allen Richtungen vollkommen gleich beschaffen ist; wenn seine Dicke bei der Temperatur 0^0 gleich d_0 ist, so muss sie bei 100^0 sein

$$d' = d_0 (1 + \alpha).$$

Das Volum des Stabes, welches bei der Temperatur 0^0 gleich $l_0 . b_0 . d_0$ war, wird dadurch bei der Temperatur 100^0 gleich $l' . b' . d'$ oder

$$l' . b' . d' = l_0 . b_0 . d_0 (1 + \alpha)^3$$
$$l' . b' . d' = l_0 . b_0 . d_0 (1 + 3\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3).$$

Die Erfahrung zeigt nun, dass der Ausdehnungscoefficient α in allen Fällen so klein ist, dass die Glieder $3\alpha^2$ und α^3 vernachlässigt werden können; somit erhalten wir

$$l' . b' . d' = l_0 . b_0 . d_0 (1 + 3\alpha).$$

Die Grösse 3α gibt uns den Bruchtheil des ursprünglichen Volumens an, um welchen das Volumen eines Körpers bei der Erwärmung von der Gefrier- zur Siedetemperatur des Wassers sich vergrössert, man bezeichnet sie daher als den kubischen Ausdehnungscoefficienten des Körpers. Der kubische Ausdehnungscoefficient ist somit das Dreifache des linearen Ausdehnungscoefficienten.

Ausser dem linearen und dem kubischen Ausdehnungscoefficienten gibt man noch wohl einen Ausdehnungscoefficienten nach der Fläche an; dieser gibt den Bruchtheil der ursprünglichen Fläche, um welchen sie sich bei einer Erwärmung von der Temperatur des schmelzenden Eises zu derjenigen des siedenden Wassers ausdehnt. Man sieht, dieser ist das Doppelte des linearen Ausdehnungscoefficienten. Denn ist die Länge der Fläche l_0, die Breite gleich b_0, so werden diese bei der Erwärmung

$$l_0 (1 + \alpha);\ b_0 (1 + \alpha),$$

somit die Fläche

$$l_0 . b_0 . (1 + 2\alpha + \alpha^2),$$

und da α^2 vernachlässigt werden darf,

$$l_0 . b_0 . (1 + 2\alpha).$$

Es bedarf daher zur Untersuchung der Ausdehnung der nach allen Richtungen gleich beschaffenen Körper nur einer solchen des linearen Ausdehnungscoefficienten.

Wenn wir unseren Stab von der Temperatur des schmelzenden Eises an bis zu irgend einer andern Temperatur t, gemessen nach der Centesimal-

skala des Quecksilberthermometers, erwärmen, so wird seine Länge nicht l', sondern eine andere l_t werden, und wir können auch hier einen Ausdehnungscoefficienten α_t bestimmen, so dass

$$l = l_0 (1 + \alpha_t),$$

wenn wir setzen

$$\alpha_t = \frac{l - l_0}{l_0}.$$

Wie man sich erinnert, messen wir mit dem Quecksilberthermometer die Temperatur durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, wir bezeichnen eine Temperaturerhöhung von 0 an gerechnet als t^0, wenn sich das Quecksilber im Thermometer um $t/_{100}$ des Raumes ausgedehnt hat, um welchen es sich bei der Erwärmung bis zum Siedepunkte ausdehnt. Wenn sich daher die festen Körper durch Erwärmen ganz in demselben Verhältnisse ausdehnen wie das Quecksilber im Thermometer, so muss auch die Verlängerung des Stabes bei einer Temperaturerhöhung um t^0 gleich $\frac{t}{100}$ seiner Verlängerung bei einer Erwärmung bis zur Siedetemperatur oder

$$\alpha_t = \alpha \cdot \frac{t}{100}$$

$$\frac{\alpha_t}{t} = \frac{\alpha}{100} = \beta$$

sein. In dem Falle bedarf es demnach zur Bestimmung der Ausdehnung bei Aenderung der Temperatur nur einer Beobachtung zur Bestimmung der Grösse β, jener Verlängerung, welche ein Stab durch die Temperaturerhöhung von 0^0 auf einen Grad erhält und seine Länge bei einer Temperatur t^0 ist allgemein gegeben durch die Gleichung

$$l = l_0 (1 + \beta t),$$

wenn l_0 die Länge des Stabes bei der Temperatur 0^0 bezeichnet.

Besteht jene einfache Beziehung zwischen α_t und α nicht, so wird man doch die Grösse $\frac{\alpha_t}{t} = \beta$ als eine Function der Temperatur darstellen und setzen können

$$\beta = a + bt + ct^2 \ldots$$

wo man dann β den mittlern Ausdehnungscoefficienten von $0^0 - t^0$ zu nennen pflegt. Auch in dem Falle gilt dann die Beziehung

$$l = l_0 (1 + \beta \cdot t),$$

welche, wenn wir für β seinen Werth einsetzen, übergeht in

$$l = l_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 \cdots)$$

Der so definirte mittlere Ausdehnungscoefficient gibt uns in Bruchtheilen der Länge bei 0^0 die Grösse, um welche sich der Stab bei der Temperaturerhöhung um einen Grad ausdehnen würde, wenn er sich innerhalb des Temperaturintervalls von 0^0 bis t^0 für jeden Grad Temperaturerhöhung um dieselbe Grösse ausgedehnt hätte. In Wirklichkeit dehnt sich der Körper bei der Temperaturerhöhung um je einen Grad, dann aber ganz verschieden aus, je nach der Temperatur, von welcher aus die Temperatur-

erhöhung eintritt; ja selbst innerhalb eines Grades ist die Ausdehnung nicht der Temperaturzunahme proportional, wir können dieselbe, sobald β eine Function der Temperatur ist, nur für eine unendlich kleine Ausdehnung der Temperaturänderung proportional setzen.

Kennt man indess den mittlern Ausdehnungscoefficienten als Function der Temperatur, so kann man leicht die Ausdehnung eines Körpers bei irgend einer Temperatur ableiten. Den mittlern Ausdehnungscoefficienten zwischen irgend zwei Temperaturen t_1 und t erhalten wir aus den Gleichungen

$$l_{t_1} = l_0 (1 + at_1 + bt_1^2 + ct_1^3 + \cdots)$$
$$l_t = l_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + \cdots)$$
$$\frac{l_{t_1} - l_t}{l_0} = a(t_1 - t) + b(t_1^2 - t^2) + c(t_1^3 - t^3) + \cdots$$

Die letztere Gleichung gibt uns in Bruchtheilen der Länge bei 0^0 die Ausdehnung des Stabes zwischen den Temperaturen $t_1 - t$, der Quotient aus dieser und der Temperaturdifferenz $t_1 - t$ oder

$$\gamma = \frac{l_{t_1} - l_t}{l_0 (t_1 - t)}$$
$$\gamma = a + b(t_1 + t) + c(t_1^2 + t_1 t + t^2) + \cdots$$

ist somit der mittlere Ausdehnungscoefficient zwischen den Temperaturen t und t_1 ganz in demselben Sinne, wie wir β als den mittlern Ausdehnungscoefffcienten zwischen 0^0 und t^0 definirten.

Setzen wir nun voraus, dass t_1 nur unendlich wenig von t verschieden ist, so dass wir $t_1 = t$ setzen können, so wird

$$\gamma = a + 2bt + 3ct^2 + \cdots$$

und diesen Werth von γ nennt man den wahren Ausdehnungscoefficienten bei der Temperatur t^0; derselbe gibt uns die Ausdehnung des Stabes in Bruchtheilen seiner Länge bei der Temperatur 0^0 für eine Temperaturerhöhung von 1^0, vorausgesetzt, dass innerhalb dieses Intervalls die Ausdehnung der Zunahme der Temperatur proportional und so erfolge, wie bei einer unendlich kleinen Temperaturerhöhung von t^0 an.

Es ist besonders hervorzuheben, dass die mittlern sowohl als die wahren Ausdehnungscoefficienten die Verlängerung, oder die kubischen Ausdehnungscoefficienten, die Volumvergrösserung stets in Bruchtheilen der Länge oder des Volums des betrachteten Körpers bei der Temperatur 0^0 C. geben, dass besonders die wahren Ausdehnungscoefficienten bei der Temperatur t nicht etwa die Ausdehnung in Bruchtheilen des Volumens oder der Länge bei der Temperatur t^0 geben. Dass diese Definition des Ausdehnungscoefficienten nicht willkürlich, sondern die einzig richtige ist, wird besonders in der mechanischen Wärmetheorie hervortreten; es ergibt sich das übrigens auch schon aus der vorhergehenden Ableitung des mittlern und wahren Ausdehnungscoefficienten, und aus der Erwägung, dass, wenn wir die Ausdehnung einer Substanz in den verschiedenen Temperaturen vergleichen wollen, dass wir dann stets gleiche Mengen der Substanz sich ausdehnen lassen müssen. Das ist aber nur der Fall, wenn wir die Ausdeh-

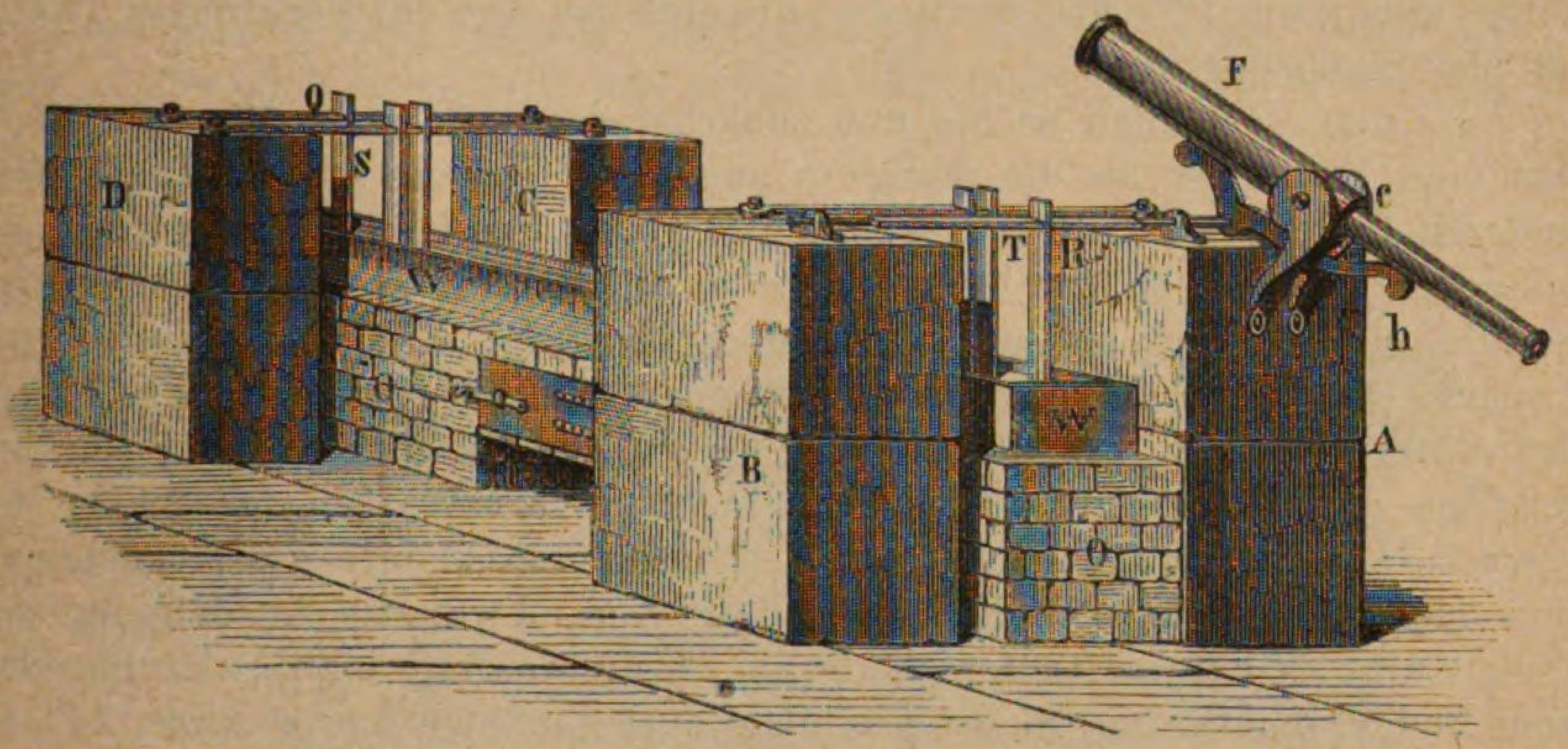
nung in Bruchtheilen des Volumens bei einer bestimmten Temperatur angeben, da gleiche Volumina bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen enthalten[1]).

Hängt der Werth von β nicht von der Temperatur ab, so ist β sowohl als $\gamma = \alpha$, es ist somit dann stets der wahre Ausdehnungscoefficient gleich dem mittlern für einen Grad.

Um alle die Ausdehnung isotroper fester Körper betreffenden Fragen beantworten zu können, haben wir demnach zu untersuchen, ob die Ausdehnung derselben der am Quecksilberthermometer gemessenen Temperatur proportional ist oder nicht, und dann im ersten Falle die Grösse α, im letzten die Coefficienten a, b, c ... zu bestimmen.

Die ältern Versuche, welche die Ausdehnung der Körper durch die Wärme direkt massen, wurden meist mit Apparaten angestellt, die im Princip mit dem von uns im §. 1 angeführten Apparat übereinstimmten, den wir anwandten, um die Ausdehnung der Körper überhaupt zu zeigen, so die von Muschenbroek, Smeaton und andern[2]). Die Ersten, welche genauere Versuche anstellten, waren Lavoisier und La Place[3]). Den von ihnen angewandten Apparat zeigt Fig 7. Auf einem festen in die Erde

Fig. 7.



gemauerten Boden wurden 4 Quadersteine A, B, C, D fest aufgestellt, so dass sie ein Rechteck bildeten. Die beiden A, B, sowie C, D standen nur wenige Decimeter von einander, während der Abstand der beiden A und B von den beiden andern ca. 2^m betrug. Zwischen diesen 4 Steinen war ein Ofen von Ziegeln OO gebaut, welcher die Wanne WW trug. Diese nahm den zu untersuchenden Stab auf; derselbe wurde auf Glasrollen gelegt,

1) Ich mache an dieser Stelle auf die richtige Definition des Ausdehnungscoefficienten auch deshalb besonders aufmerksam, weil durch ein Uebersehen in der II. Auflage dieses Buches an dieser Stelle und bei der Besprechung der Ausdehnung des Quecksilbers die unrichtige Definition des Ausdehnungscoefficienten stehen geblieben ist. Wo, wie bei Besprechung der Dampfdichten, die Veränderlichkeit des Ausdehnungscoefficienten untersucht wurde, ist stets die richtige Definition angewandt.

2) Man sehe *Gehler's* Physikal. Wörterb. II. Aufl. Bd. I. Art. Ausdehnung.

3) *Lavoisier* und *La Place*. Biot Traité de Physique T. I. Paris 1816. *Schweigger's* Journal Bd. XXV.

welche ihm seiner Längsrichtung nach eine ganz freie Bewegung gestatteten. Das eine Ende des Stabes wurde ganz fest gegen den Glasstab S gelegt, welcher von dem in den beiden Steinen C und D fest eingelassenen Querarm Q senkrecht in die Wanne herabreichte. Das andere Ende des Stabes lag ebenso an einem Glasstabe T, welcher von dem eisernen Arme R in die Wanne hinabreichte. Dieser Arm R war nicht wie der zuerst erwähnte Arm Q fest in die Quadersteine eingelassen, sondern in ein Zapfenlager gelegt, so dass er sich drehen konnte; an ihm war ein Hebelarm h befestigt, auf dessen Ende sich das um eine Axe c drehbare Fernrohr stützte. Drehte sich die Axe R, bei der Ausdehnung des Stabes in dem einen Sinne, so hob der Hebel h das Ocularende des Fernrohrs, drehte er sich in dem andern Sinne, so senkte sich mit dem Hebel h auch das Ocularende des Fernrohrs.

Das Fernrohr war auf einen ungefähr 200^{m} entfernten verticalen Maassstab eingestellt, so dass man genau den Theilstrich beobachten konnte, welcher am Fadenkreuz des Fernrohres sich befand. Wie man sieht, bewirkt eine Drehung des Fernrohres, dass am Fadenkreuz immer andere Theilstriche erscheinen, und die Beobachtung hatte ergeben, dass bei einer Drehung des Fernrohres hervorgebracht dadurch, dass das untere Ende des Stabes T, gegen welches der Stab, dessen Ausdehnung gemessen werden sollte, anlag, um 1^{mm} sich verrückte, die optische Axe des Fernrohres 744^{mm} auf der Skala durchlief.

Zu den Versuchen wurde nun zunächst der Stab in die Wanne gelegt, das eine Ende fest an die Stange S angelegt, und die Stange T mit dem anderen Ende zur Berührung gebracht. Dann wurde die Wanne mit gestossenem Eis oder mit zur Temperatur des Gefrierpunktes erkältetem Wasser gefüllt, und so die zu untersuchende Stange auf die Temperatur 0^0 gebracht. Die Länge der Stange wurde genau gemessen, und der Theilstrich der entfernten Skala beobachtet, welcher an dem Fadenkreuz des Fernrohrs erschien und dann durch Feuerung im Ofen das Wasser der Wanne erwärmt. Da die Stange bei S ganz fest anlag, so konnte die Ausdehnung nur das an T anliegende Ende voranschieben, die ganze Ausdehnung des Stabes also an der entfernten Skala abgelesen werden; man hatte nur den vom Fadenkreuz an der Skala scheinbar durchlaufenen Raum durch 744 zu dividiren, um die Länge zu erhalten, um welche das an T anliegende Stabende vorgeschoben war. Ist die Länge des Stabes bei der Temperatur 0^0 gleich l, bei der Temperatur t gleich l_t, so beobachtete man hiernach direkt $l_t - l$ und erhielt in dem Quotienten

$$\frac{l_t - l}{l} = \alpha_t$$

den Ausdehnungscoefficienten bei einer Temperaturerhöhung t gemessen nach dem Quecksilberthermometer.

Durch eine grosse Anzahl von Versuchen wiesen nun Lavoisier und La Place nach:

1) Ein Körper, welcher vom Nullpunkte bis zum Siedepunkte erhitzt wird, nimmt, wenn er nachher wieder bis zum Nullpunkte abgekühlt wird, genau seine frühere Länge wieder an.

2) Zwischen dem Nullpunkte und dem Siedepunkte ist die Ausdehnung der am Quecksilberthermometer gemessenen Temperatur proportional, es ist also in der That

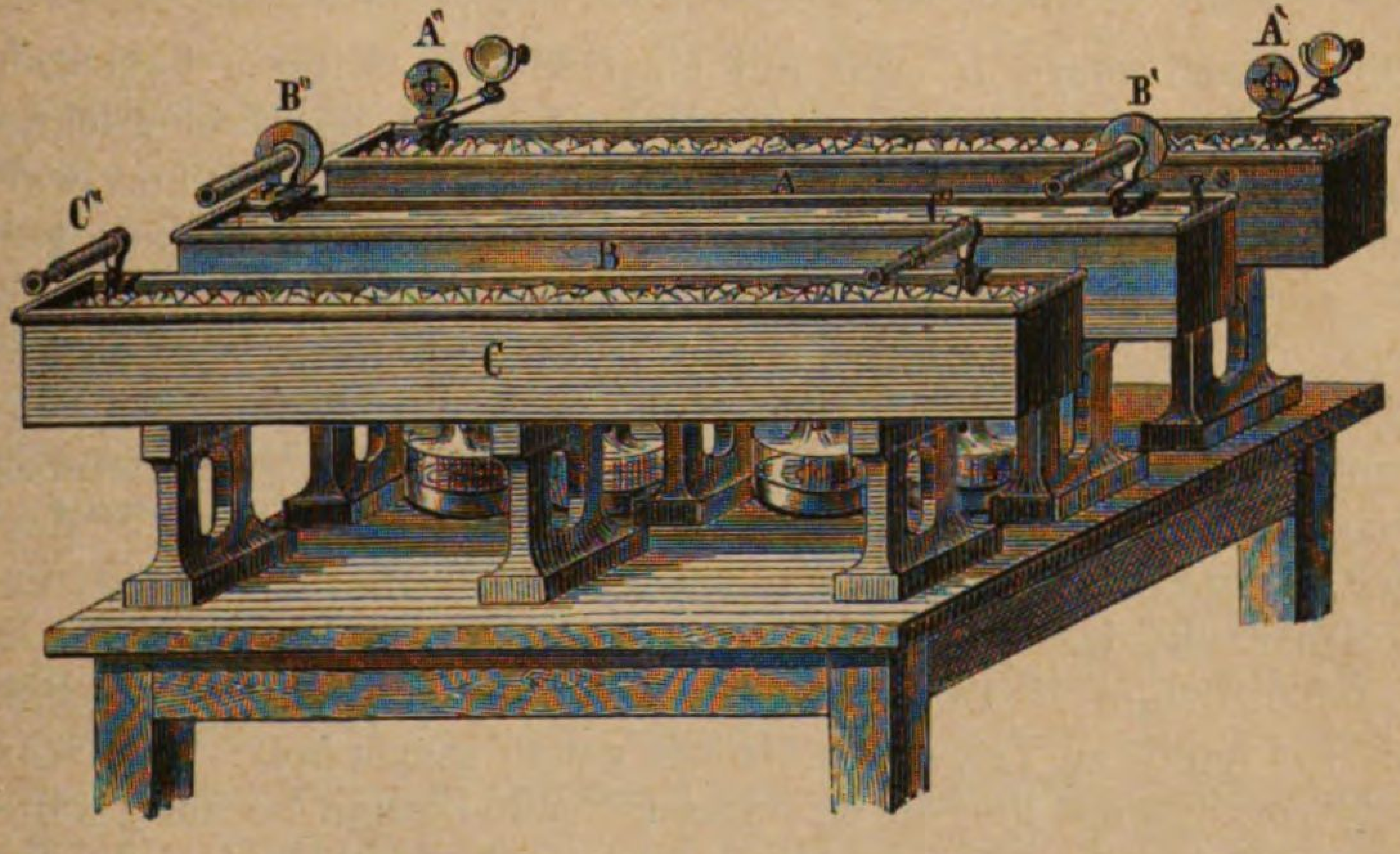
$$\frac{\alpha_t}{t} = \frac{\alpha_{100}}{100} = \beta.$$

Ueberdies bestimmten sie eine grosse Anzahl von Ausdehnungscoefficienten, welche wir am Schlusse des Paragraphen mit den von anderen Beobachtern bestimmten zusammenstellen.

Dem Verfahren von Lavoisier und La Place lässt sich ein Vorwurf machen; die Grösse des Bogens, um welchen das Fernrohr gedreht wird, hängt ab von dem Verhältniss der einzelnen Radien, welche diese Drehung bewirken, also der Länge der Stange T vom Berührungspunkte des zu untersuchenden Stabes bis zur Axe R, der Länge des Hebels h, und des Abstandes des Punktes, an welchem das Fernrohr auf dem Hebel h aufliegt, von der Drehungsaxe des Fernrohrs. Es ist nun zwar, wegen der massiven Einrichtung des Apparates, eine merkliche Temperaturänderung der Stange R und des Hebels h sowie des Fernrohrs, somit eine Aenderung der maassgebenden Abstände jedenfalls nur sehr unbedeutend, wegen des grossen Abstandes der Skala vom Fernrohr kann indess eine sehr kleine Aenderung schon einen merklichen Fehler hervorbringen.

Frei von diesem Einwurfe ist die Methode von Ramsden, nach welcher Roy im Jahre 1784 die Ausdehnung der zur englischen Gradmessung verwandten Maasse bestimmte[1]). Zwei Prismen von Gusseisen, genau gleich lang, befanden sich in zwei mit gestossenem Eise gefüllten Trögen Fig. 8;

Fig. 8.



zwischen ihnen lag in einem ebensolchen, den andern parallel gestellten Troge, wie bei Lavoisier und La Place auf Glasrollen, der zu untersuchende Stab, welcher mit den Prismen dieselbe Länge hatte. Da die beiden äusseren Stäbe immer im gestossenen Eise lagen, so war ihre Länge ganz ungeändert; der mittlere Trog, welcher die zu untersuchende Stange aufnahm, wurde

1) *Roy*, Philosophical Transactions for the year 1785. Die Beschreibung des Apparates nach einem der polytechnischen Schule zu Paris gehörigen Exemplar. *Jamin*, Cours de Physique T. II.

mit Wasser gefüllt und durch untergesetzte Weingeistlampen erwärmt. Die Enden der Stäbe trugen Theile eines Mikrokopes, die eine Eisenstange an beiden Enden das mit einem Fadenkreuz versehene Ocular C', C'', die zu untersuchende Stange an beiden Enden das Objectiv B', B'', so dass C'' und B'', sowie C' und B' zusammen ein vollständiges Mikroskop ausmachten. Die zweite, in dem zerstossenen Eise liegende Eisenstange trug an beiden Enden ein Fadenkreuz A', A'' nebst Beleuchtungsspiegel. Fallen die optischen Axen der Ocular- und Objectivröhren C'' und B'', sowie C' und B' in eine gerade Linie, und treffen diese verlängert die Mitte der Fadenkreuze A'', A', so sieht ein Beobachter bei C'' wie bei C' das von den Objectiven B'', B' entworfene reelle Bild des dahinter befindlichen Fadenkreuzes an dem Fadenkreuz des betreffenden Oculars. Umgekehrt kann man aus dieser Beobachtung schliessen, dass die optischen Axen in einer Linie liegen, welche verlängert die Mitte des betreffenden Fadenkreuzes A'' oder A' trifft, oder dass die Abstände

$$C'' C' = B'' B' = A'' A'$$

sind.

Die zu untersuchende Stange wurde nun mit dem einen Ende bei B' gegen einen Winkelhebel fest angelegt, so dass man mit der kleinen Schraube s (Fig. 8) das Ende etwas nach der Richtung des Stabes verschieben konnte. Während dann der mittlere Trog auf der Temperatur 0^0 gehalten wurde, verstellte man das Ende B' so lange, bis der Beobachter bei C' das reelle Bild des Fadenkreuzes A' am Fadenkreuz des Oculares sah.

Die Objectivröhre B'' war auf einer kleinen Mikrometerschraube befestigt, welche gestattete, sie auf dem Stabe in der Längsrichtung des Stabes etwas zu verschieben. Die Höhe eines Schraubenganges war genau bestimmt, sie betrug 0,355 Millimeter, und da man an einer getheilten Scheibe noch 0,01 Umdrehung ablesen konnte, so konnte man die Verschiebung der Mikroskopröhre bis auf 0,003 Millimeter, also da die Stäbe circa 2^m lang waren, bis auf 0,000001 der Stablänge genau erhalten. Während nun der Stab auf 0^0 erkaltet war, wurde mit der Mikrometerschraube auch das Objectiv B'' so gestellt, dass der Beobachter bei C'' das reelle Bild des Fadenkreuzes A'' am Fadenkreuz des Oculares C'' sah, und man konnte sicher sein, dass durch die beiden Objective von der zu untersuchenden Stange eine Länge bestimmt war, welche derjenigen der Eisenstäbe in den mit Eis gefüllten Trögen an Grösse genau gleich war. Nun wurde der mittlere Trog und mit ihm die zu untersuchende Stange bis zur Temperatur t erwärmt. Bei der Ausdehnung der Stange wurde durch Drehen der Schraube s bewirkt, dass der Beobachter bei C' immer das Bild des Fadenkreuzes A' an dem Fadenkreuze des Mikroskopes C' wahrnahm; dieses Ende des Stabes war also fest, und die ganze Ausdehnung des zwischen den beiden Objectiven bestimmten Stabes zeigte sich in der Verschiebung des Objectives B''. Mit der Mikrometerschraube wurde dasselbe dann wieder zurückgeschoben, so dass das Fadenkreuz A'' wieder an der früheren Stelle gesehen wurde, und die Grösse dieser Verschiebung bestimmt. Da dann die Entfernung des Objectives B' von B'' wieder genau die frühere war, so hatte man in dieser gemessenen Verschiebung die Länge, um welche der Stab sich ausgedehnt hatte, und konnte somit den Ausdehnungscoefficienten des Stabes bestimmen.

In ganz ähnlicher Weise hat später Matthiessen[1]) die Ausdehnung des Glases gemessen.

De Luc[2]), Borda[3]), und in einigen Fällen Dulong und Petit[4]), wandten ein anderes Verfahren an, um die Ausdehnung der festen Körper aus der bekannten Ausdehnung eines andern zu bestimmen. Zwei Stäbe verschiedenen Metalles, einer des zu untersuchenden, einer dessen Ausdehnung bekannt ist, wurden ihrer ganzen Länge nach an einander gelegt und an dem einen Ende fest mit einander verbunden. Die andern Enden der Stäbe trugen jeder auf einem senkrecht aufsteigenden Ansatzstück eine kleine Skala, so zwar, dass die Theilungen ihrer ganzen Länge nach an einander lagen. Da bei einer verschiedenen Ausdehnung die beiden Stäbe, sowie die Theilungen frei an einander hingleiten konnten, so liess sich aus der Beobachtung der Verschiebung der Theilungen gegen einander die grössere Ausdehnung eines der Stäbe bestimmen, und da die des einen Stabes bekannt war, aus dieser beobachteten Differenz die des andern Stabes berechnen.

Eine von den bisherigen ganz verschiedene Methode ist in neuerer Zeit von Fizeau angewandt worden[5]), um mit einer früher nicht erreichten Genauigkeit die Ausdehnung einer Anzahl fester Körper zu messen; dieselbe beruht auf den Interferenzerscheinungen, welche unter Anwendung homogenen Lichtes, nach §. 62 des zweiten Bandes, sich auch bei grossen Gangunterschieden beobachten lassen.

Man gibt dem zu untersuchenden Stück der Substanz zwei einander parallele etwas convex oder concav geschliffene polirte Flächen und legt es so vorbereitet frei auf den Teller eines kleinen Dreifusses von Platin, dessen Füsse aus drei Schrauben bestehen, welche durch den Teller gehen und oben in stumpfen Spitzen enden. Auf diesen drei Spitzen, der Substanz sehr nahe, ruht eine polirte Glasplatte, deren Abstand von der obern Fläche der Substanz durch die Bewegung der drei Schrauben so regulirt werden kann, dass bei Beleuchtung mit der Natronflamme in Folge der Reflexion an der obern Fläche der Substanz und der untern der Glasplatte sich die Newton'schen Farbenringe zeigen. Die Lage der Interferenzfransen und die eintretenden Verschiebungen derselben werden durch regelmässig auf der Glasplatte angebrachte Marken bestimmt.

Den so vorgerichteten Apparat stellt man in die Mitte eines kleinen Ofens von doppelten Wänden von sehr starkem Kupfer, der durch zwei recht constante Lampen erhitzt wird. Zweckmässige durch Glasplatten verschlossene Oeffnungen und zwei Thermometer mit grossen die Substanz und den Dreifuss fast berührenden Behältern erlauben in jedem Augenblicke die Lage der Fransen und die entsprechenden Temperaturen zu beobachten. Um die Fransen nur bei senkrechter Incidenz zu sehen, ist vertical über dem Dreifuss der Deckel der Oefen durchbohrt, und über dieser Durchbohrung ein rechtwinkliges gleichschenkliges Prisma so aufgestellt, dass

---

1) *Matthiessen*, Poggend. Ann. Bd. CXVIII. p. 512.
2) *De Luc*, Philosophical Transactions Bd. LXVIII.
3) *Borda*, Annales de chimie par Guyton de Morveau etc. T. XX.
4) *Dulong* und *Petit*, Annales de Physique et de chim. T. VII. *Schweigger's* Journal. Bd. XXV.
5) *Fizeau*, Comptes Rendus T. LVIII. p. 923. Poggend. Ann. Bd. CXXIII. Comptes Rendus T. LXII. p. 1133. Poggend. Ann. Bd. CXXVIII.

seine Hypotenuse um 45^0 gegen die Verticale geneigt ist. Durch ein horizontal gestelltes Fernrohr beobachtet man dann das an der Hypotenusenfläche des Prismas total reflectirte Bild der Fransen.

Vor dem Erhitzen des Apparates bestimmt man die Lage der Fransen gegen die auf der Glasplatte befindlichen Marken, welche man gleichzeitig im Fernrohr sieht. Erwärmt man nun den Apparat, so sieht man die Ringe sich bewegen, und zwar rücken sie der Mitte näher oder sie entfernen sich von derselben. Setzen wir voraus, der zu untersuchende Körper sei an seiner obern Fläche ganz schwach convex geschliffen, so wird beim Erwärmen eine Wanderung der Ringe nach aussen hin eintreten, wenn die zu untersuchende Substanz sich stärker ausdehnt, eine Wanderung nach innen, wenn sie sich schwächer ausdehnt als das Platin.

Denn ein bestimmter Ring entsteht dort, wo der doppelte Abstand der beiden Flächen, der obern der Substanz und der untern der Glasplatte $n \cdot \lambda$ ist, der nächstfolgende nach der Mitte dort, wo der doppelte Abstand $(n - 1)\lambda$ und der nächstfolgende nach aussen, wo der doppelte Abstand $(n + 1)\lambda$ ist. Dehnt sich nun die Substanz stärker aus als das Platin, so wird die Stelle, an welcher der doppelte Abstand $n\lambda$ ist, weiter nach aussen rücken müssen, da die Substanz sich der obern Glasplatte nähert, und damit rückt auch der betreffende und mit ihm alle Ringe nach aussen. Hat sich der Ring so weit nach aussen verschoben, dass er an die Stelle des nächstfolgenden gerückt ist, während an seine Stelle der vorhergehende trat, so hat sich der Abstand der beiden reflectirenden Flächen um $\frac{1}{2}\lambda$ vermindert. Zählt man daher die bei einer Erwärmung von t^0 auf t'^0 an einer bestimmten Marke nach aussen hin vorüber wandernden Ringe, so gibt das Produkt aus der Zahl der Ringe und der halben Wellenlänge der Natronflamme die Grösse, um welche sich die Substanz stärker ausgedehnt hat als die Platindrähte von dem Teller bis zur Spitze, auf denen die Glasplatte ruht.

Wandern die Ringe nach innen, so folgt aus derselben Ueberlegung, dass das Produkt aus der Anzahl der an einer bestimmten Marke vorübergewanderten Anzahl von Ringen und der halben Wellenlänge des gelben Lichtes gleich ist der Differenz, um welche das Platin sich stärker ausgedehnt hat als die Substanz, sie gibt uns die Grösse, um welche die untere Fläche der Glasplatte sich von der obern der Substanz entfernt hat.

Man beobachtet also direkt den Unterschied zwischen der Ausdehnung des Platins D_1 und den der Substanz D; nennen wir den beobachteten Unterschied D_2, so ist

$$D = D_1 + D_2,$$

worin dann D_2 negativ zu setzen ist, wenn die Ringe nach innen wandern.

Zur Bestimmung der Ausdehnung der zu untersuchenden Substanz bedarf es daher zunächst der Untersuchunng jener des Platins. Zu letzterer benutzte Fizeau dasselbe Verfahren, er beobachtete die Ringe, welche sich zwischen der Glasplatte und dem Teller des Platindreifusses bildeten, ohne dass ein Körper auf den Teller gelegt wurde. Durch die Ausdehnung der Drähte zwischen Teller und Glasplatte wurde die Glasplatte allmählich von dem Teller weiter entfernt, und jedesmal wenn die Entfernung um $\frac{1}{2}\lambda$ zugenommen hat, tritt an die Stelle des zuerst beobachteten Ringes der nächst-

folgende. Sind demnach bei einer Temperaturerhöhung von t^0 auf t'^0 an einer Marke f_1 Ringe vorübergegangen, so ist die Vergrösserung des Abstandes von Platte und Teller, somit die Ausdehnung der Platindrähte $\frac{1}{2} f_1 . \lambda$.

An diesem Werthe ist indess eine kleine Correction anzubringen, da bei der Erwärmung von t auf t' die Luft in dem Apparate weniger dicht, somit die Wellenläuge etwas grösser wird; damit wird der Werth von f_1 etwas kleiner, als er der wirklichen Ausdehnung nach sein müsste. Wir erhalten diese Correction in folgender Weise; bezeichnen wir die Wellenlänge in der höhern Temperatur mit λ', so entsteht der betrachtete Ring dort, wo die Dicke der Luftschicht

$$e = n \frac{\lambda'}{2},$$

an dieser selben Stelle ist gleichzeitig

$$e = (n + x) \frac{\lambda}{2}$$

das heisst, wenn der Abstand der Glasplatte vom Teller constant geblieben wäre und nur in Folge der Erwärmung der Luft die Ringe ihre Stelle geändert hätten, so würden von der Stelle des betrachteten Ringes x Ringe nach aussen gewandert sein. Nennen wir nun die Anzahl von Ringen, welche bei ungeänderter Wellenlänge in Folge der Ausdehnung des Platins nach innen gewandert sein würden f, so folgt

$$f = f_1 + x,$$

denn um die Zahl Ringe, welche bei ungeänderter Dicke der Schicht in Folge der Aenderung der Wellenlänge nach aussen wandert, ist die bei Aenderung der Schichtdicke und Aenderung der Wellenlänge gewanderte Zahl kleiner als die, welche bei Aenderung der Schichtdicke ohne Aenderung der Wellenlänge gewandert sein würde.

Für x ergeben die beiden Gleichungen

$$x = n \left(\frac{\lambda'}{\lambda} - 1 \right).$$

Nennen wir nun den Brechungsexponenten der Luft bei der niedrigern Temperatur μ, bei der höhern μ', so ist

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\mu}{\mu'}$$

und setzen wir gleichzeitg

$$n = \frac{2e}{\lambda'},$$

so wird, wenn wir beachten, dass $\mu' \lambda'$ die Wellenlänge des Lichtes im leeren Raume ist, wofür wir ohne einen merklichen Fehler den gewöhnlichen Werth λ setzen können,

$$x = \frac{2e}{\lambda} (\mu - \mu').$$

Die Werthe von μ und μ' berechnen wir einfach nach der Gleichung

$$\frac{\mu - 1}{d} = \text{const.}$$

wofür, wenn wir die Dichte der Luft bei 0^0 und 760^{mm} Druck gleich 1 setzen, die Constante 0,000294 wird. Die Dichte der Luft bei t^0 ist dann,

wie wir in einem der nächsten Paragraphen zeigen werden,

$$d = \frac{1}{1 + 0{,}003665 \cdot t}.$$

Um nun aus der beobachteten Ausdehnung $\frac{1}{2} f \cdot \lambda$ den Ausdehnungscoefficienten des Platins von der Temperatur t zu t' zu erhalten, haben wir die Ausdehnung nur durch e, die Länge der Platindrähte zu dividiren. Den mittlern Ausdehnungscoefficienten innerhalb dieses Temperaturintervalls gibt uns dann der Quotient

$$\gamma = \frac{f \cdot \lambda}{2e \cdot (t' - t)}$$

und dieser ist gleichzeitig der wahre Ausdehnungscoefficient für die Temperatur $\frac{t + t'}{2}$, wie sich unmittelbar aus unsern Ausdrücken für den mittlern und wahren Ausdehnungscoefficienten ergibt. Indem man nun bei diesen Versuchen die Anfangs- und die Endtemperatur ändert, kann man auch unmittelbar beobachten, ob und in welcher Weise sich der Ausdehnungscoefficient mit der Temperatur ändert.

Hat man so den Ausdehnungscoefficienten des Platins bestimmt, so erhält man die absolute Ausdehnung bei einem ebenso ausgeführten Versuche, wenn man eine Substanz von der Dicke ε auf den Teller des Dreifusses legt, aus der Gleichung

$$D = D_1 + D_2$$

$$D = \gamma \cdot e\,(t' - t) + \frac{1}{2} F \cdot \lambda,$$

wenn F die Anzahl der bei dieser Beobachtung gewanderten Ringe bedeutet und γ und e, wie soeben, den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Platins innerhalb der Temperaturen t und t' und den Abstand der Glasplatte vom Platinteller bedeuten. Der mittlere Ausdehnungscoefficient der Substanz ist dann

$$\alpha = \frac{D}{\varepsilon\,(t' - t)} = \frac{\gamma \cdot e\,(t' - t) + \frac{1}{2} F \lambda}{\varepsilon\,(t' - t)}.$$

Mehrfache Beobachtungen liefern dann auch hier die etwaige Abhängigkeit des Ausdehnungscoefficienten von der Temperatur.

Ausser den bisher besprochenen Methoden sind von Dulong und Petit[1]) sowie von Matthiessen[2]) zur Bestimmung der Ausdehnung der festen Körper noch indirekte Methoden angewandt, von denen die erstere die Ausdehnung des Quecksilbers, letztere jene des Wassers als bekannt voraussetzt. Wir werden diese Methoden in den §§. 8 und 10 besprechen.

Aus den Beobachtungen von Dulong und Petit ergab sich schon, dass die Ausdehnung der festen Körper in höhern Temperaturen den am Quecksilberthermometer gemessenen Temperaturen nicht mehr proportional ist, dass die Ausdehnung derselben rascher wächst, ein Resultat, welches von Fizeau und Matthiessen auch auf die niedern Temperaturen ausgedehnt ist. Der mittlere Ausdehnungscoefficient β aller festen Körper von 0 bis t^0 muss nach diesen Beobachtungen wiedergegeben werden durch Gleichungen von der Form

$$\beta = a + b \cdot t$$

---

1) *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII.

2) *Matthiessen*, Philosophical Magazin. IV. Ser. vol. XXXII. 1866. Poggend. Ann. Bd. CXXVIII und CXXX.

oder die Länge eines festen Körpers bei der Temperatur t^0, dessen Länge bei 0^0 gleich l_0 ist, wird gegeben durch

$$l = l_0 (1 + at + bt^2).$$

Die von Fizeau bestimmten Werthe[1]) sind in folgender Tabelle, zugleich mit den mittlern Ausdehnungscoefficienten von 0^0 — 100^0, also $\beta_{100} = a + b \cdot 100$ zusammengestellt.

Tabelle der Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau.

Name der Substanzen	a	b	β_{100}
Aluminium	$2221. 10^{-8}$	$342. 10^{-10}$	$2336. 10^{-8}$
Blei	$2829. 10^{-8}$	$119,5. 10^{-10}$	$2948. 10^{-8}$
Eisen	$1136. 10^{-8}$	$92,5. 10^{-10}$	$1228. 10^{-8}$
Gussstahl, franz., gehärtet	$1162. 10^{-8}$	$199,5. 10^{-10}$	$1362. 10^{-8}$
„ „ , angelassen	$1052. 10^{-8}$	$62, 10^{-10}$	$1113. 10^{-8}$
„ engl., angelassen	$1034. 10^{-8}$	$76. 10^{-10}$	$1110. 10^{-8}$
Gusseisen, graues	$1006. 10^{-8}$	$68,5. 10^{-10}$	$1075. 10^{-8}$
Gold	$1410. 10^{-8}$	$41,5. 10^{-10}$	$1451. 10^{-8}$
Iridium	$669. 10^{-8}$	$39,5. 10^{-10}$	$708. 10^{-8}$
Kadmium, comprimirtes Pulver	$2939. 10^{-8}$	$163. 10^{-10}$	$3102. 10^{-8}$
Kobalt „ „	$1204. 10^{-8}$	$40. 10^{-10}$	$1244. 10^{-8}$
Kupfer	$1596. 10^{-8}$	$102,5. 10^{-10}$	$1698. 10^{-8}$
Magnesium „ „	$2421. 10^{-8}$	$342. 10^{-10}$	$2762. 10^{-8}$
Messing (71,5Cu, 27,7Zn, 0,3Sn, 0,5Pb)	$1781. 10^{-8}$	$98. 10^{-10}$	$1879. 10^{-8}$
Nickel, comprimirtes Pulver	$1251. 10^{-8}$	$35,5. 10^{-10}$	$1286. 10^{-8}$
Osmium	$570. 10^{-8}$	$109. 10^{-10}$	$679. 10^{-8}$
Palladium	$1124. 10^{-8}$	$66. 10^{-10}$	$1190. 10^{-8}$
Platin	$868. 10^{-8}$	$39. 10^{-10}$	$907. 10^{-8}$
Platin mit 0,1 Iridium	$854. 10^{-8}$	$38. 10^{-10}$	$892. 10^{-8}$
Rhodium	$818. 10^{-8}$	$40,5. 10^{-10}$	$858. 10^{-8}$
Ruthenium	$851. 10^{-8}$	$140,5. 10^{-10}$	$991. 10^{-8}$
Selen, geschmolzen	$3234. 10^{-8}$	$557. 10^{-10}$	$3791. 10^{-8}$
Silber	$1862. 10^{-8}$	$73,5. 10^{-10}$	$1935. 10^{-8}$
Silicium, geschmolzen	$696. 10^{-8}$	$85. 10^{-10}$	$781. 10^{-8}$
Tellur	$1445. 10^{-8}$	$287,5. 10^{-10}$	$1732. 10^{-8}$
Thallium	$2565. 10^{-8}$	$570,5. 10^{-10}$	$3135. 10^{-8}$
Zink, comprimirtes Pulver	$2969. 10^{-8}$	$-63,5. 10^{-10}$	$2905. 10^{-8}$
Zinn, „ „	$2094. 10^{-8}$	$175,5. 10^{-10}$	$2270. 10^{-8}$
Indium	$2475. 10^{-8}$	$2119. 10^{-10}$	$4594. 10^{-8}$
Spiegelglas von St. Gobain	$714. 10^{-8}$	$79. 10^{-10}$	$793. 10^{-8}$
Diamant	$60,4. 10^{-8}$	$72. 10^{-10}$	$132. 10^{-8}$
Kupferoxydul	$9. 10^{-8}$	$105. 10^{-10}$	$114. 10^{-8}$

Nach den auf Seite 26 entwickelten Ausdrücken sind für die beiden letzten Substanzen die wahren Ausdehnungscoefficienten bei t^0

für Diamant $\gamma = 0{,}000000604 + 0{,}0000000144\, t$,

für Kupferoxydul $\gamma = 0{,}000000090 + 0{,}0000000210\, t$;

mit sinkender Temperatur nehmen somit diese beiden Ausdehnungscoefficienten sehr rasch ab. Sinkt die Temperatur unter 0^0, so haben wir t negativ zu setzen, und es folgt dann, dass für den Diamant bei $t^0 = 41,^0 9$ der Werth von $\gamma = 0$ wird und dass unterhalb dieser Temperatur der

1) *Fizeau*, Comptes Rendus LXVIII. p. 1125. Poggend. Ann. Bd. CXXXVIII.

Werth von γ sogar negativ wird. Für das Kupferoxydul tritt dieses sogar schon bei — $4^0,3$ ein.

Es ergibt sich daraus ein sehr eigenthümliches Verhalten dieser beiden Körper; dieselben ziehen sich bei wachsender Abkühlung nur bis zu den Temperaturen — $41,^0 9$ resp. — 4,3 zusammen und unterhalb dieser Temperatur dehnen sie sich bei wachsender Abkühlung aus. Würden diese Körper einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, etwa einer Temperatur von — 80^0, so würden sie bei dem Erwärmen sich zunächst zusammenziehen, sie würden dichter werden und das Maximum der Dichte bei etwa — 42^0 resp. — $4,^0 3$ erreichen, und erst dann, wenn die Temperatur über diese steigt, dehnen die Körper sich mit steigender Temperatur aus. Ein ähnliches Verhalten werden wir noch mehrfach finden, und das Maximum der Dichte, also die Ausdehnung, wenn die Temperatur von dem betreffenden Punkte sowohl steigt als fällt, wirklich beobachten.

Matthiessen hat seine Versuche über eine grosse Zahl von Metallen ausgedehnt; die von ihm erhaltenen Werthe der Coefficienten a und b der Gleichung für die lineare Ausdehnung

$$l = l_0 (1 + at + bt^2)$$

gibt folgende Zusammenstellung:

Metall	a	b	β_{100}
Kadmium	0,00002693	0,0000000466	0,00003159
Zink	0,00002741	0,0000000234	0,00002975
Blei	0,00002726	0,0000000074	0,00002800
Zinn	0,00002033	0,0000000263	0,00002296
Silber	0,00001809	0,0000000135	0,00001944
Kupfer	0,00001481	0,0000000185	0,00001666
Gold	0,00001358	0,0000000112	0,00001470
Wismuth	0,00001167	0,0000000149	0,00001316
Palladium	0,00001011	0,0000000093	0,00001104
Antimon	0,00000923	0,0000000132	0,00001055
Platin	0,00000851	0,0000000035	0,00000886

Wie man sieht, stimmt der Werth, welchen Matthiessen für Platin erhält, fast genau mit dem von Fizeau erhaltenen überein, für die übrigen Metalle findet er im Allgemeinen eine etwas grössere Veränderlichkeit des Ausdehnungscoefficienten. Die Werthe β_{100} stimmen im Allgemeinen recht gut mit den von Fizeau erhaltenen überein.

In Bezug auf die Thermometrie schliesst sich hieran die Bemerkung, dass die Temperaturen, welche mit einem aus festen Körpern construirten Thermometer, das nach demselben Principe graduirt ist wie das Quecksilberthermometer, beobachtet werden, nicht mehr mit den am Quecksilberthermometer beobachteten vergleichbar sind. Denn jene Graduirung stützt sich auf die gleichmässige Ausdehnung; da nun die Ausdehnung mit der Temperatur zunimmt, so folgt, dass Thermometer, aus festen Körpern hergestellt, zwischen dem Gefrierpunkte und Siedepunkte niedrigere, unterhalb des Gefrierpunktes aber und oberhalb des Siedepunktes höhere Temperaturen anzeigen als die Quecksilberthermometer. In der That, ist β der Ausdehnungscoefficient eines festen Körpers für 1^0, so würde ein aus demselben

hergestelltes Thermometer die Temperaturen t angeben, welche man aus der Formel erhält

$$l_t = l_0 (1 + \beta t),$$

also

$$t = \frac{l_t - l_0}{\beta \cdot l_0},$$

während die nach dem Quecksilberthermometer angegebenen Temperaturen aus der Ausdehnung des festen Körpers nach der Gleichung

$$l_{t'} = l_0 (1 + a t' + b t'^2 \ldots)$$

sich ergeben. Wir würden also durch die Ausdehnung des festen Körpers die von dem Quecksilberthermometer angegebene Temperatur nicht erhalten, sondern die Grösse

$$t' + \frac{b}{a} t'^2 = \frac{l_t - l_0}{\beta \cdot l_0}$$

schon als die Temperatur t bezeichnen. Das aus letzterm Ausdrucke berechnete t' ist offenbar ein ganz anderes als das aus ersterem berechnete t. Dass der Gang der Temperatur, wenn wir sie aus der Ausdehnung eines festen Körpers ableiten, unter Voraussetzung gleichförmiger Ausdehnung der oben angegebene sein muss, ergibt sich daraus, dass die Punkte 0^0 und 100^0 allen Thermometern gemeinsam sind. Da nun die Ausdehnung mit steigender Temperatur immer stärker wird, so folgt z. B. dass die Ausdehnung des festen Körpers die Hälfte von der Ansdehnung zwischen 0 und 100^0 erst bei einer Temperatur ist, welche das Quecksilberthermometer höher als 50^0 zeigt, dass aber das Anderthalbfache, Doppelte dieser Ausdehnung viel früher erreicht ist als bei Temperaturen, die das Quecksilberthermometer mit 150^0, 200^0 bezeichnet. So bedeuten z. B. nach den Zahlen von Matthiessen in Graden des Quecksilberthermometers die an den festen Körpern unter Voraussetzung gleichförmiger Ausdehnung abgeleiteten Temperaturen:

	0	50	100	150	200
bei Kadmium	0	53,27	100	141,4	179,1
„ Silber	0	51,7	100	145,3	188,2
„ Palladium	0	52,1	100	144,6	186,3
„ Platin	0	51,0	100	146,8	192,8

Wie man sieht, sind die Unterschiede sehr beträchtlich.

Wenn demnach die Ausdehnung der festen Körper durchaus nicht der am Quecksilberthermometer abgelesenen Temperatur proportional ist, so kann man doch in den meisten Fällen, bei denen man die Ausdehnung der festen Körper nur zwischen 0^0 und 100^0 in Betracht zu ziehen hat, von dieser Veränderung des Ausdehnungscoefficienten absehen, und den mittlern Ausdehnungscoefficienten zwischen 0 und 100, also den Werth

$$\beta = \frac{\alpha}{100}$$

zur Rechnung benutzen. Wir lassen deshalb in nachstehender Tabelle eine Zusammenstellung der Werthe α nach den hauptsächlichsten Messungen folgen.

Tabelle der Ausdehnungscoefficienten α der festen Körper von 0°—100°.

Name der Substanz	Coefficient α		Name der Substanz	Coefficient α	
		Nach Lavoisier und La Place[1].			
Engl. Flintglas	0,00081166	$^1/_{1243}$	Fein Gold	0,00146606	$^1/_{682}$
Franz. Glas mit Blei	0,00087199	$^1/_{1147}$			
Spiegelglas von St. Gobain	0,00089089	$^1/_{1122}$	Gold von der Pariser Münze nicht ausgeglüht	0,00155155	$^1/_{645}$
			Gold ausgeglüht	0,00151361	$^1/_{661}$
Glasröhren ohne Blei	0,00089694	$^1/_{1115}$	Kupfer	0,00171733	$^1/_{582}$
			Messing	0,00187821	$^1/_{532}$
Nicht gehärteter Stahl	0,00107915	$^1/_{927}$	Cupellen-Silber	0,00190974	$^1/_{523}$
			Silber von der Pariser Probe	0,00190868	$^1/_{524}$
Gehärteter Stahl, gelber, angelassen bei 65°	0,00123956	$^1/_{807}$	Malacca-Zinn	0,00193765	$^1/_{516}$
			Englisches Zinn	0,00217298	$^1/_{462}$
Weiches Eisen geschmiedet	0,00122045	$^1/_{819}$	Blei	0,00284836	$^1/_{351}$
WeicherEisendraht	0,00123504	$^1/_{812}$	Platin nach Borda	0,00085655	$^1/_{1167}$
		Nach Roy.			
Glas in Röhren	0,00077550	$^1/_{1289}$			
Glas in Stäben	0,00080833	$^1/_{1237}$	Messing aus Hamburg	0,00185550	$^1/_{539}$
Gusseisen	0,00111000	$^1/_{901}$	Messing, engl.	0,00189296	$^1/_{528}$
Stahl	0,00114450	$^1/_{874}$			
		Nach Troughton.			
Silber	0,0020826	$^1/_{480}$	Platin	0,0009918	$^1/_{1008}$
Kupfer	0,0019188	$^1/_{521}$			
Eisendraht	0,0014401	$^1/_{694}$	Palladium (Wollaston)	0,0010000	$^1/_{1000}$
Stahl	0,0011899	$^1/_{840}$			
		Nach Dulong und Petit[2].			
Platin 0°—100	0,0008841	$^1/_{1131}$	Glas 0—100	0,0008613	$^1/_{1161}$
0°—300	0,0026954	$^1/_{371}$	0—200	0,0018115	$^1/_{552}$
Kupfer 0°—100	0,0018115	$^1/_{552}$	0—300	0,0029761	$^1/_{336}$
0°—300	0,0055555	$^1/_{180}$	Eisen 0—100	0,0011820	$^1/_{846}$
			0—300	0,0043103	$^1/_{232}$
		Verschiedene Glassorten nach Regnault[3].			
WeissesGlas. Röhre	0,0008826	$^1/_{1133}$			
do. Kugel von 46mm Durchmesser	0,0008640	$^1/_{1157}$	Weises Glas. Kugel von 33mm Durchmesser	0,0008346	$^1/_{1198}$

1) Diese und die folgenden Zahlen nach der Zusammenstellung von *Gilbert*, Gilbert's Annal. Bd. LVIII.

2) *Dulong* nnd *Petit*, Aunales de chim. et de phys. T. VII.

3) *Regnault*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. V. IV. Poggend. Ann. LV.

Name der Substanz	Coefficient α		Name der Substanz	Coefficient α	
Grünes Glas. Röhre	0,0007663	$^1/_{1303}$	Franz. Glas. Röhre, schwer schmelzbar	0,0007140	$^1/_{1401}$
do. Kugel von 36^{mm} Durchm.	0,0007106	$^1/_{1407}$	do. Kugel von 32^{mm} Durchm.	0,0007473	$^1/_{1338}$
Schwed. Glas. Röhre	0,0007876	$^1/_{1269}$	Krystallglas. Röhre	0,0007006	$^1/_{1427}$
do. Kugel 34^{mm} Durchm.	0,0008136	$^1/_{1229}$	do. Kugel von 39^{mm} Durchm.	0,0007766	$^1/_{1287}$
do. Kugel von 32^{mm} Durchm.	0,0008036	$^1/_{1244}$			

Die Temperaturangaben in vorliegender Tabelle sind alle nach dem gewöhnlichen Quecksilberthermometer; die Coefficienten geben, ausser bei Dulong und Petit, die linearen Ausdehnungen bei einer Temperaturerhöhung von 0 — 100^0. Um die von uns früher mit β bezeichnete Grösse zu erhalten, den Ausdehnungscoefficienten für die Temperaturerhöhung von 1^0, sind die angeführten Zahlen mit 100 zu dividiren; um die cubischen Ausdehnungscoefficienten zu erhalten, mit 3 zu multipliciren.

Bei den von Dulong und Petit bestimmten Zahlen haben die ersten bei jeder der vier Substanzen dieselbe Bedeutung, die folgenden geben die lineare Ausdehnung in Bruchtheilen der ursprünglichen Länge bei einer Temperaturerhöhung bis zu 200 resp. 300^0. Da sie grösser sind als das Doppelte resp. Dreifache der ersten Zahl, so beweisen sie die mit der Temperatur zunehmende Ausdehnung der betreffenden Substanzen.

Die von Regnault angegeben Zahlen beweisen, dass verschiedene Glassorten sich etwas verschieden ausdehnen, ja dass selbst die Form der untersuchten Gläser von Einfluss ist; es ergibt sich daraus, dass man bei genauern Versuchen stets den Ausdehnungscoefficienten der gebrauchten Apparate selbst zu untersuchen hat.

Ausser den erwähnten Metallen hat Matthiessen[1]) auch eine Anzahl Legirungen derselben auf ihre Ausdehnungen untersucht und gefunden, dass die Ausdehnungscoefficienten sehr nahe gleich dem Mittel der für die einzelnen Metalle gültigen Coefficienten sind. Das heisst, ist V das Volumen einer Legirung von v_1 Volumen des einen, v_2 Volumen des andern Metalls, und sind β, β_1, β_2 die mittlern Ausdehnungscoefficienten der Legirung resp. der einzelnen Metalle zwischen 0 und 100^0, so ist

$$V(1 + \beta t) = v_1 (1 + \beta_1 t) + v_2 (1 + \beta_2 t).$$

Die hiernach berechneten Volumina weichen von den beobachteten nur so wenig ab, dass man die Abweichungen als Folgen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler ansehen kann.

Dieser Satz schliesst den andern ein, dass bei 0^0

$$V = v_1 + v_2,$$

dass das Volumen einer Legirung gleich ist dem Volumen der Bestandtheile, dass also bei der Legirung weder eine Contraction noch eine Dilatation eintritt; ein Satz, der ebenfalls durch viele Erfahrungen bestätigt ist.

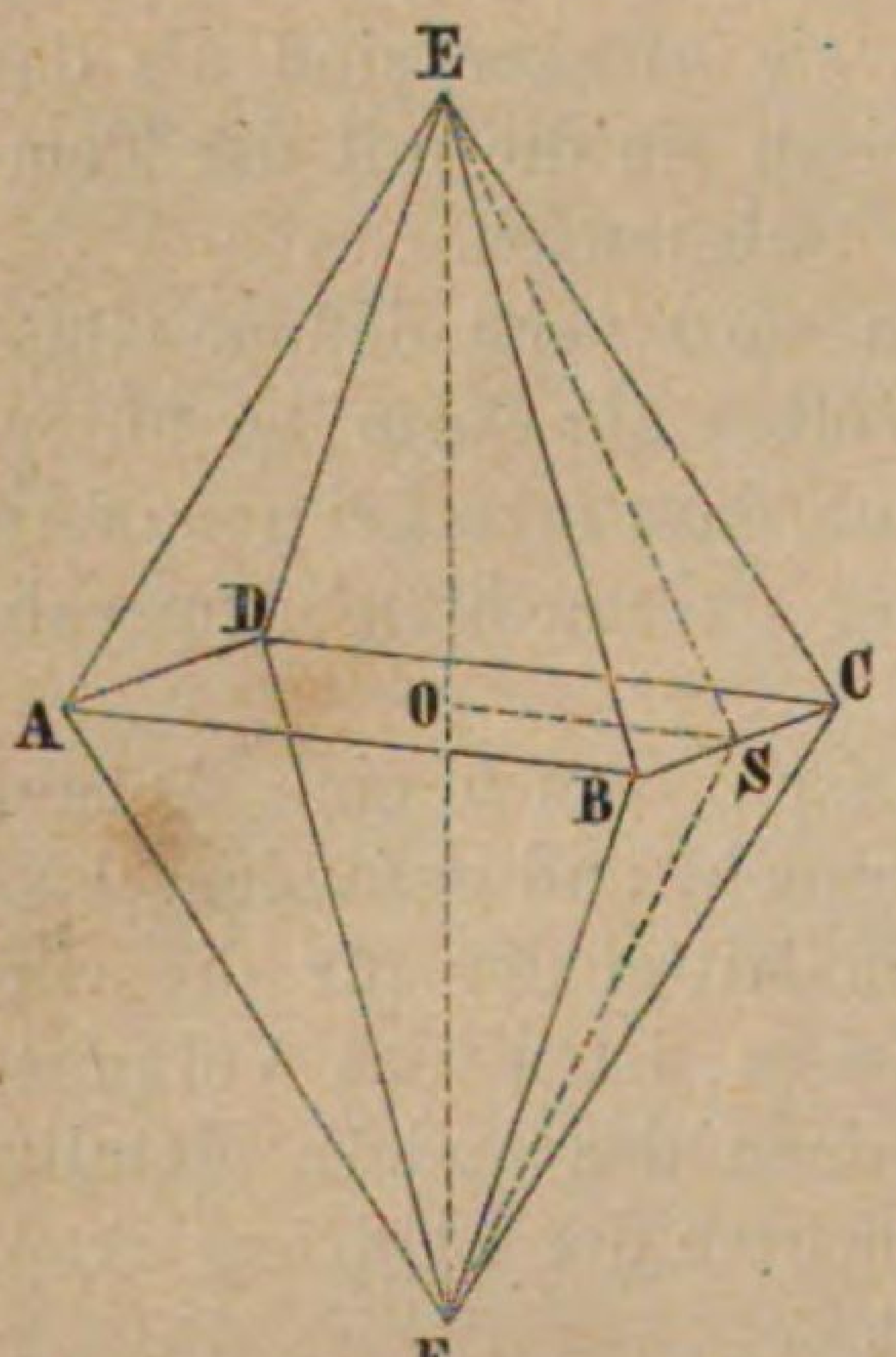
1) *Matthiessen,* Poggend. Ann. Bd. CXXX.

§. 6.

Ausdehnung der Krystalle. Wir haben in dem vorigen Paragraphen die cubische Ausdehnung der Körper aus der linearen berechnet, indem wir annahmen, dass die Ausdehnung nach allen Richtungen des Raumes gleich wäre, ein Würfel also immer ein Würfel bliebe. Dies gilt jedoch, wie Mitscherlich[1]) zuerst gezeigt hat, allgemein nur für nicht krystallinische Körper und von Krystallen nur für die zum regulären System gehörigen Krystalle; für die übrigen Krystalle ist die Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen verschieden.

Die Methode, welche Mitscherlich zunächst anwandte, um das Verhältniss der Ausdehnungen nach den verschiedenen Richtungen zu bestimmen, ergab sich aus einer Beobachtung, durch welche er überhaupt auf diese Erscheinung aufmerksam wurde. Er fand, dass die Winkel, welche die Krystallflächen von nicht zum regulären System gehörigen Krystallen mit einander bilden, verschieden waren je nach der Temperatur des Krystalles. Um zu zeigen, wie hieraus eine verschiedene Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen folgt und wie dies Verhältniss der Ausdehnungen berechnet werden kann, sei $ABCDEF$ der Umriss eines zum quadratischen Systeme gehörigen Octaeders.

Fig. 9.



Denken wir uns von den Spitzen E und F die Senkrechten ES und FS auf die Kante BC gezogen, so ist bekanntlich der Winkel ESF derjenige, welchen die beiden Flächen EBC und FBC mit einander bilden. Da die Axe EF senkrecht ist zur Basis $ABCD$, so erhalten wir durch die Verbindung des Punktes O mit S ein rechtwinkliges Dreieck, in welchem der Winkel OSE gleich der Hälfte des Winkels ESF ist, also gleich der Hälfte des Winkels, den die Flächen BEC und BFC mit einander bilden. Nennen wir den letzteren Winkel φ, so ist

$$\frac{OE}{OS} = \operatorname{tang} \tfrac{1}{2}\varphi.$$

Diese Tangente des halben Winkels, welchen die beiden Flächen mit einander bilden, ist somit gleich dem Quotienten aus den beiden Längen EO und OS. Dehnt sich nun der Krystall aus, und zwar OE in einem andern Verhältniss als OS, so wird damit der Winkel φ ein anderer, dehnt sich OE stärker aus, so wird derselbe stumpfer, dehnt sich OE schwächer aus, spitzer. Geht OE über in $OE\,(1 + \alpha)$ und OS in $OS\,(1 + \beta)$, so wird wieder

$$\frac{OE\,(1 + \alpha)}{OS\,(1 + \beta)} = \operatorname{tang} \tfrac{1}{2}\varphi',$$

und man sieht, wie man aus diesen beiden Gleichungen, wenn die Winkel

1) *Mitscherlich*, Poggend. Ann. Bd. I.

φ und φ' gemessen sind, bestimmen kann, um wie viel sich OE mehr oder weniger ausgedehnt hat als OS.

Die Messungen, welche Mitscherlich an einem Kalkspathrhomboeder anstellte, ergaben z. B., dass die scheinbare Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe gleich 0,00342 für eine Temperaturdifferenz von 0^0 bis 100^0 war, das heisst, wenn bei 0^0

$$\frac{OE}{OS} = a,$$

dass dann bei 100^0

$$\frac{OE}{SO} = 1{,}00342 \,.\, a$$

war.

Die allgemeinen Resultate, welche Mitscherlich aus diesen Versuchen ableitete, sind folgende:

1) Die optisch einaxigen Krystalle, die zum quadratischen und hexagonalen System gehören, dehnen sich in der Richtung der krystallographischen oder optischen Hauptaxe stärker oder schwächer aus als in der Richtung der Nebenaxen. In allen zur Hauptaxe senkrechten Richtungen, also in der der Nebenaxen, ist die Ausdehnung dieselbe.

2) Die optisch zweiaxigen oder krystallographisch mit drei ungleichen Axen versehenen Krystalle dehnen sich nach allen drei Richtungen verschieden aus.

Um die absolute Ausdehnung der Krystalle zu bestimmen, untersuchte Mitscherlich in Gemeinschaft mit Dulong dann die cubische Ausdehnung derselben nach der Methode von Dulong und Petit[1]). Wie man mit Hülfe der cubischen Ausdehnung die linearen Ausdehnungen nach den einzelnen Richtungen erhalten kann, zeigt folgende Ueberlegung. Denken wir uns einen Würfel aus einem Krystalle, z. B. einem Kalkspath, hergestellt, dessen eine Kante parallel der Hauptaxe ist; die Länge der Kanten sei bei 0^0 gleich a, somit das Volumen des Würfels a^3. Wird nun der Würfel bis 100^0 erwärmt, so wird die der Hauptaxe parallele Kante die Länge annehmen $a\,(1 + \alpha)$, die den Nebenaxen parallelen werden $a\,(1 + \beta)$, die zur Hauptaxe senkrechte Basis des Würfels also $a\,(1 + 2\beta)$, somit das Volumen

$$v_{100} = a^3\,(1 + \alpha)\,(1 + 2\beta).$$

Die Beobachtung der Volumvergrösserung ergibt nun, um wieviel das Volumen des Würfels überhaupt grösser geworden ist

$$v_{100} = v_0\,(1 + m) = a^3\,(1 + m).$$

Die Beobachtung der relativen Ausdehnung hat dann ergeben

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \beta} = \frac{\text{tang}\ {}^1\!/_2\,\varphi'}{\text{tang}\ {}^1\!/_2\,\varphi},$$

somit

$$a^3\,(1 + m) = a^3 \cdot \frac{\text{tang}\ {}^1\!/_2\,\varphi'}{\text{tang}\ {}^1\!/_2\,\varphi}\,(1 + \beta)\,(1 + 2\beta),$$

woraus sich unmittelbar β ergibt.

---

1) *Mitscherlich*, Poggend. Ann. Bd. XLI.

Für den Kalkspath fand Mitscherlich, dass das Volumen eines Krystalles bei der Erwärmung zur Siedetemperatur sich um 0,00196 vergrösserte, während

$$\frac{1+\alpha}{1+\beta} = 1,00342$$

war. Daraus ergibt sich

$$1,00196 = 1,00342\,(1 + 3\beta)$$

$$\beta = -\,0,000487.$$

In der Richtung der Nebenaxen tritt also durch das Erwärmen nicht eine Ausdehnung, sondern eine Verkürzung ein, und zwar bei der Temperatur 100^0 im Verhältniss

$$1 : 1 - 0,000487.$$

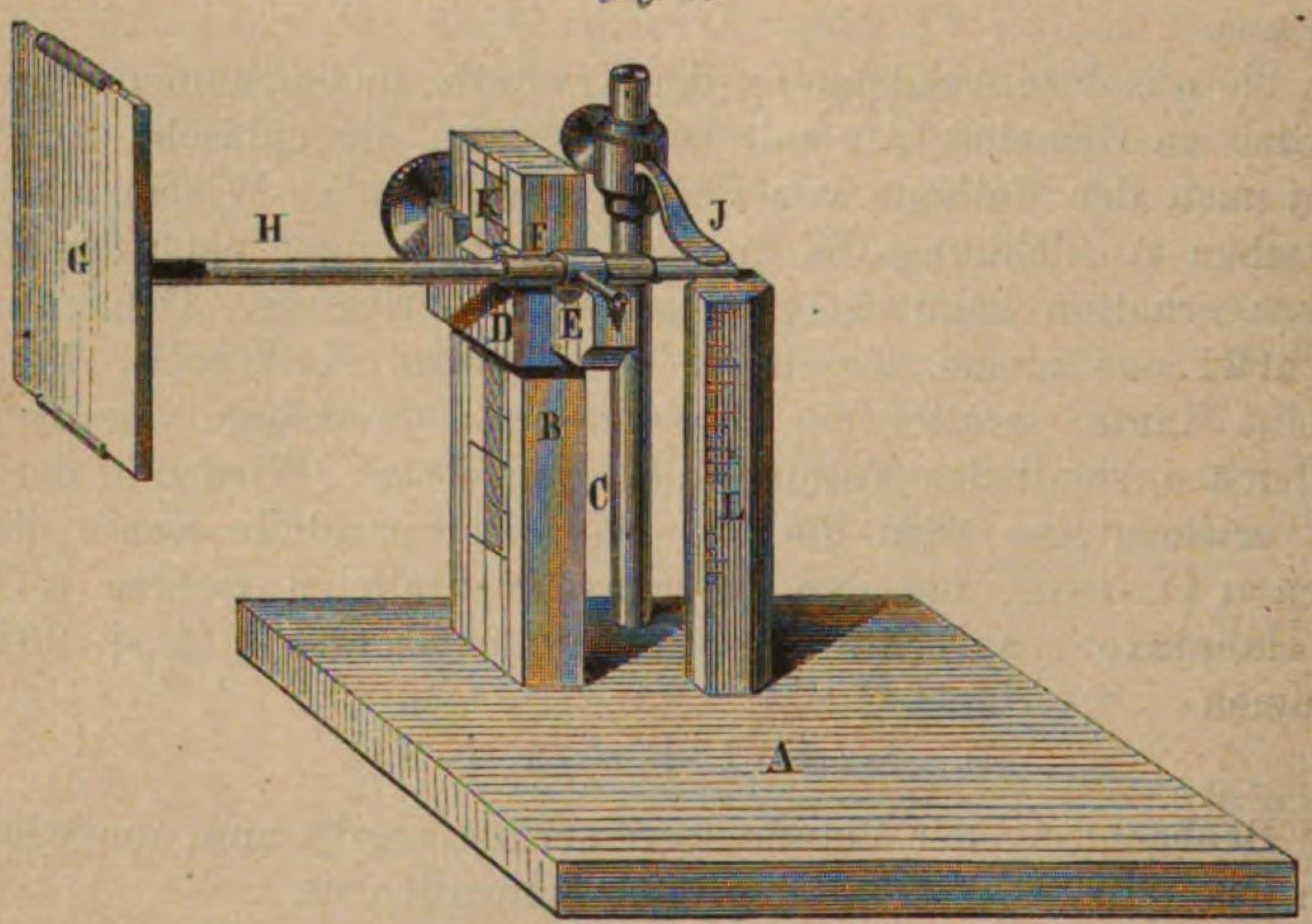
Für die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe ergibt sich daraus

$$\alpha = 0,00293.$$

Durch direkte Messung der Ausdehnung mit dem Sphärometer und Vergleichung mit der Ausdehnung des Glases erhielt dann Mitscherlich sehr nahe dieselben Resultate.

Später hat Pfaff[1]) die Ausdehnung einer grossen Zahl von Krystallen direkt gemessen. Der zu untersuchende Krystall *L* (Fig. 10) wurde mit

Fig. 10.



einer ebenen Fläche auf eine starke, vollkommen ebene eiserne Platte *A* gestellt. In der Nähe befand sich eine eiserne Säule *B*, welche einen Glasstab *H* trug, der um eine horizontale Axe bei *E* drehbar war. Das eine Ende des Stäbchens war mit einer schwachen Feder *J* gegen das obere Ende des Krystalles gedrückt. Wenn nun der Krystall sich ausdehnte, hob sich das hintere Ende des Glasstäbchens, das vordere senkte sich. Um den Winkel zu erhalten, um welchen sich der Stab drehte, war an dem vorderen Ende des Stabes ein Spiegel angebracht *G*, dessen Ebene senkrecht war zum Glasstabe *H*. Die Drehung wurde dann nach der Poggen-

1) *Pfaff*, Poggend. Ann. Bd. CIV und CVII.

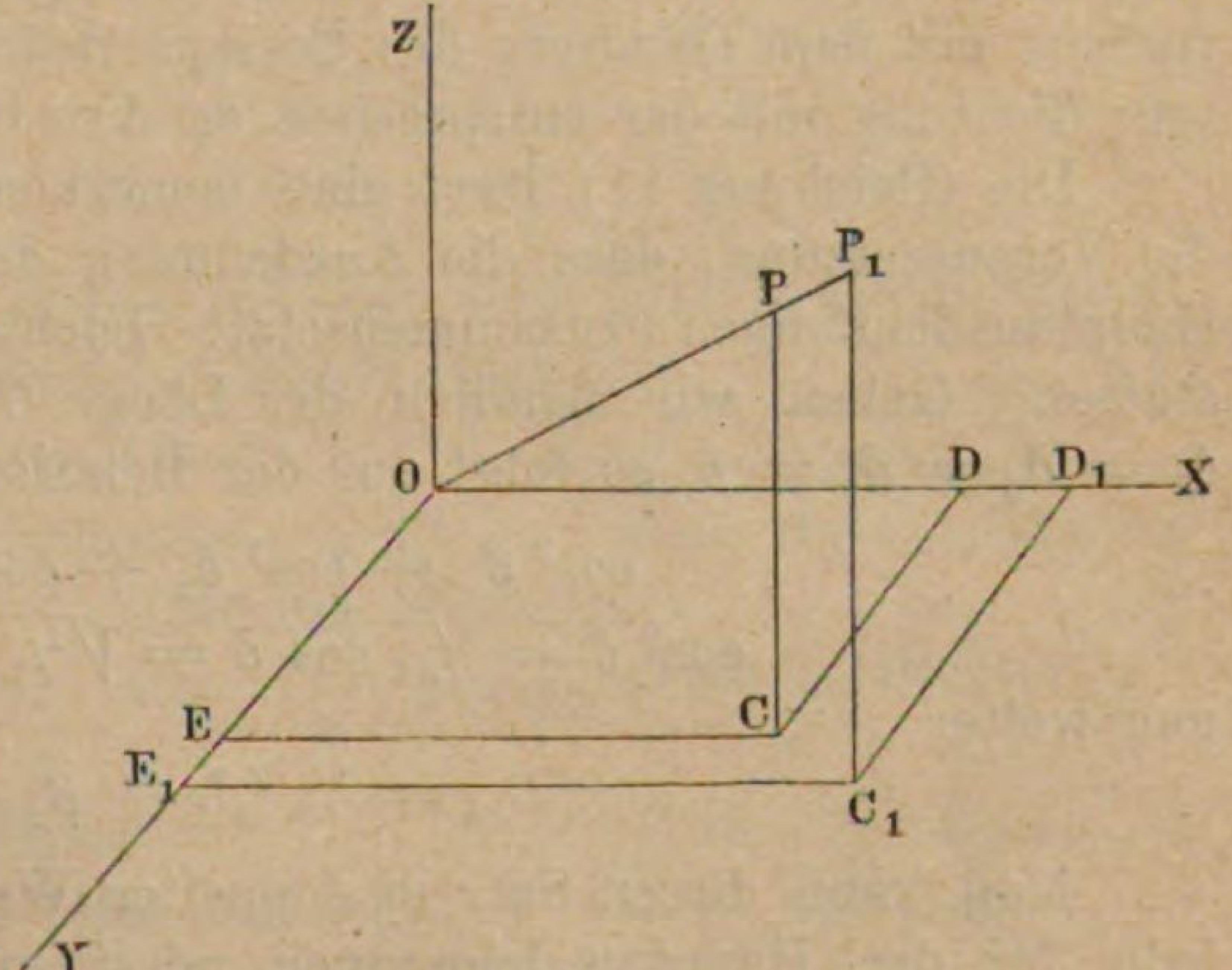
dorff'schen Methode durch ein Fernrohr beobachtet, an dem eine Skala befestigt war. (Man sehe §. 10 des zweiten Theiles.) Aus der beobachteten Drehung konnte dann die Ausdehnung des Krystalles in der bestimmten Richtung berechnet werden.

Die Resultate von Mitscherlich fand Pfaff bestätigt, er fand, dass die Krystalle sich im Allgemeinen sehr stark ausdehnen, einzelne stärker als Metalle, dass in einzelnen Fällen nach einer Richtung eine Contraction eintritt (ausser beim Kalkspath noch beim Beryll in der Richtung der Nebenaxe und von den Krystallen mit drei ungleichen Axen beim Adular und Diopsid). Ferner fand er, dass ohne Ausnahme bei den Krystallen mit ungleichen Axen die Ausdehnung in der Richtung derselben verschieden ist, dass sich aber in Bezug darauf keine allgemeine Beziehung mit den krystallographischen und optischen Eigenschaften erkennen lässt, als dass die optisch einaxigen Krystalle auch thermisch einaxig sind, d. h. sie dehnen sich in der Richtung der Hauptaxe anders aus als in derjenigen der Nebenaxen. So dehnen sich z. B. die optisch negativen einaxigen Krystalle in der Richtung der Hauptaxe bald stärker, bald schwächer als in derjenigen der Nebenaxen. Nur bei den Krystallen des hexagonalen Systems fand sich, dass alle optisch positiven Krystalle in der Richtung der Hauptaxe eine schwächere, alle optisch negativen eine stärkere Ausdehnung haben als in der Richtung der Nebenaxe.

Eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntniss in Betreff der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme verdanken wir den ausgedehnten Untersuchungen Fizeaus[1]).

Fizeau schloss zunächst schon aus den von Mitscherlich und Pfaff erhaltenen Resultaten, dass die Krystalle sich in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme ganz ebenso verhalten wie in Bezug auf die Lichterscheinungen, das heisst dass es drei Ausdehnungsaxen gibt, wie es drei Elasticitätsaxen gibt, und dass man ebenso, wie man die Elasticität nach irgend einer Richtung durch eine Elasticitätsfläche darstellen kann, welche durch die Werthe ihrer Axen ganz vollständig bestimmt ist, dass man ebenso die Ausdehnung nach irgend einer Richtung bestimmen kann, wenn man die drei Hauptausdehnungen kennt. Seien, um das zu zeigen, die Richtungen X, Y, Z (Fig. 11) die Richtungen der drei Ausdehnungsaxen, und seien parallel denselben die

Fig. 11.



1) *Fizeau,* Comptes Rendus T. LVIII. p. 923. Poggend. Ann. Bd. CXXIII. Comptes Rendus. LX. p. 1161. Poggend. Ann. Bd. CXXVI; besonders Comptes Rendus T. LXII. p. 1101 und 1133. Poggend. Ann. Bd. CXXVIII und Comptes Rendus T. LXVI. p. 1005 und 1072. Poggend. Ann. Bd. CXXXV.

Ausdehnungscoefficienten für 1^0 β_1, β_2, β_3, und sei OP die Längeneinheit in einer Richtung, welche mit den Axen die Winkel δ_1, δ_2, δ_3 bildet. In Folge der Temperaturerhöhung um 1^0 gehe die Längeneinheit OP über in $OP_1 = 1 + D$.

Projiciren wir OP auf die drei Axen, so ist

$$OD = \cos\delta_1,\ OE = CD = \cos\delta_2,\ PC = \cos\delta_3.$$

Setzt sich nun in der That die Ausdehnung von OP zu OP_1 aus den drei Hauptausdehnungen zusammen, so sind die Projectionen von OP_1

$$O\,D_1 = \cos\delta_1\,(1 + \beta_1)$$
$$O\,E_1 = C_1\,D_1 = \cos\delta_2\,(1 + \beta_2)$$
$$P_1\,C_1 = \cos\delta_3\,(1 + \beta_3).$$

Nach einem bekannten Satze aus der analytischen Geometrie des Raumes ist die Länge irgend einer Linie gleich der Summe ihrer Projectionen auf die drei zu einander senkrechten Axen jede multiplicirt mit dem Cosinus des Winkels, welchen die betrachtete Linie mit der betreffenden Axe bildet; oder es ist

$$OP = OD\,.\cos\delta_1 + CD\,.\cos\delta_2 + PC\,.\cos\delta_3;$$

somit ist auch

$$OP_1 = 1 + D = \cos^2\delta_1\,(1 + \beta_1) + \cos^2\delta_2\,(1 + \beta_2) + \cos^2\delta_3\,(1 + \beta_3)$$

und da

$$\cos^2\delta_1 + \cos^2\delta_2 + \cos^2\delta_3 = 1,$$
$$D = \beta_1\,.\cos^2\delta_1 + \beta_2\cos^2\delta_2 + \beta_3\,.\cos^2\delta_3\,\ldots\,(1)$$

Um die Ausdehnung nach irgend einer Richtung zu bestimmen, hat man nur die Summe der drei Ausdehnungen parallel den Axen jede multiplicirt mit dem Quadrate des Cosinus des Winkels, welchen die betrachtete Richtung mit der entsprechenden Axe bildet, zu nehmen.

Die Gleichung (1) lässt eine bemerkenswerthe Folgerung zu, welche die Voraussetzung, dass die Ausdehnung der Krystalle sich aus den drei Hauptausdehnungen zusammensetzt, leicht experimentell zu prüfen gestattet. Geben wir nämlich der Länge OP eine solche Richtung, dass $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta$, so folgt aus der Relation

$$\cos^2\delta_1 + \cos^2\delta_2 + \cos^2\delta_3 = 1$$
$$\cos^2\delta = {}^1/_3,\ \cos\delta = \sqrt{{}^1/_3} = \cos 54^0\,44'$$

und weiter

$$D_m = {}^1/_3\,(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3).$$

Man kann diesen Satz in doppelter Weise prüfen, einmal indem man jede der drei Hauptausdehnungen misst und dann die Ausdehnung nach einer Richtung, welche mit den Axen den Winkel von $54^0\,44'$ bildet, oder indem man nur die cubische Ausdehnung des Krystalles beobachtet, und diese mit der Ausdehnung in der angegebenen Richtung vergleicht. Denn die cubische Ausdehnung des Krystalles ist einfach gleich der Summe der drei Hauptausdehnungen; es muss also die Ausdehnung in der gegen die drei Axen gleich geneigten Richtung gleich einem Drittel der cubischen Ausdehnung sein.

Um die cubische Ausdehnung zu erhalten, bedarf es nur der Beobachtung der linearen Ausdehnung nach irgend drei zu einander senkrechten Richtungen. Denn bilden drei solche Richtungen mit den Axen die Winkel φ_1, φ_2, φ_3, resp. χ_1, χ_2, χ_3, resp. ψ_1, ψ_2, ψ_3, und sind die Ausdehnungen nach diesen Richtungen D_1, D_2, D_3, so ist

$$D_1 = \beta_1 \cos^2 \varphi_1 + \beta_2 \cos^2 \varphi_2 + \beta_3 \cdot \cos^2 \varphi_3$$
$$D_2 = \beta_1 \cos^2 \chi_1 + \beta_2 \cos^2 \chi_2 + \beta_3 \cdot \cos^2 \chi_3$$
$$D_3 = \beta_1 \cos^2 \psi_1 + \beta_2 \cos^2 \psi_2 + \beta_3 \cdot \cos^2 \psi_3.$$

Die Summation dieser drei Gleichungen gibt

$$D_1 + D_2 + D_3 = \beta_1 (\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \chi_1 + \cos^2 \psi_1) + \beta_2 (\cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \chi_2 + \cos^2 \psi_2) + \beta_3 (\cos^2 \varphi_3 + \cos^2 \chi_3 + \cos_2 \psi_3).$$

Die mit gleichen Indices versehenen Winkel sind nun solche, welche je eine Axe mit drei zu einander senkrechten Richtungen bildet; die Quadratsumme ihrer Cosinus ist somit gleich 1, und

$$D_1 + D_2 + D_3 = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3,$$

oder die cubische Ausdehnung eines Krystalles ist gleich der Summe der Ausdehnungen nach drei zu einander senkrechten Richtungen, wie im Uebrigen auch diese Richtungen im Krystall gelegen sind.

Zur Prüfung dieser Theorie und zur Bestimmung der Richtung der Axen hat dann Fizeau eine grosse Zahl von Krystallen der verschiedenen Systeme untersucht.

Nach Analogie des optischen Verhaltens und nach den Versuchen von Mitscherlich und Pfaff ergibt sich, dass für Krystalle des regulären Systems

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$$

und somit auch

$$D = \beta$$

ist. Die Versuche bestätigen diesen Schluss, wie unter andern folgende Zahlen zeigen. An einem Flussspathkrystalle fand sich

senkrecht zu einer Würfelfläche . . . . $\beta = 0,00001910$
„ „ „ Octaederfläche . . . . $\beta = 0,00001911$
„ „ „ Fläche, welche um 5^0 gegen
die Würfelfläche geneigt war . . . . $\beta = 0,00001915$.

Bei einem Bleiglanzkrystalle
senkrecht zu der Würfelfläche . . . . $\beta = 0,00002014$
„ „ einer künstl. Octaederfläche . . . $\beta = 0,00002014$.

Bei Schwefelkies
senkrecht zu einer Würfelfläche . . . . $\beta = 0,00000907$
„ „ „ beliebigen Fläche . . . . . . $\beta = 0,00000908$.

Für das quadratische und hexagonale System, welche optisch einaxig sind, ist nach den früheren Versuchen von Mitscherlich und Pfaff schon gezeigt, dass sie sich nach der Richtung der Hauptaxe anders ausdehnen als zu einer gegen die Hauptaxe senkrechten Richtung. Für diese

würde demnach $\beta_2 = \beta_3$, und demnach die allgemeine Gleichung der Ausdehnung

$$D = \beta_1 \cos^2 \delta_1 + \beta_2 (\cos^2 \delta_2 + \cos^2 \delta_3)$$

und da

$$\cos^2\delta_2 + \cos^2 \delta_3 = 1 - \cos^2 \delta_1 = \sin^2 \delta_1,$$
$$D = \beta_1 \cos^2 \delta_1 + \beta_2 \sin^2 \delta_1.$$

Die cubische Ausdehnung ist in diesem Falle

$$\beta_1 + 2 \beta_2$$

und für eine Richtung, welche mit der Hauptsache den Winkel $54^0\ 44'$ bildet, für welchen

$$\cos \delta = \sqrt{1/_3},\ \sin \delta = \sqrt{2/_3},$$

muss

$$D_m = \frac{\beta_1 + 2 \beta_2}{3}$$

sein. Fizeau liess unter Voraussetzung, dass die Axen der Ausdehnung mit den krystallographischen Axen zusammenfielen, aus einer Reihe von solchen Krystallen Platten schleifen, deren Normalen gegen die Axe die nach der Theorie geforderte Neigung hatten, und mass direkt die Werthe D_m. Andererseits wurden an denselben Krystallen die Werthe β_1 und β_2 gemessen. Die gefundenen Werthe zeigt folgende Zusammenstellung:

Zirkon

$\beta_1 = 0{,}0000443$	D_m berechnet	0,0000303
$\beta_2 = 0{,}0000233$	D_m beobachtet	0,0000304

Smaragd

$\beta_1 = -\ 0{,}00000106$	D_m berechnet	0,00000056
$\beta_2 = \quad 0{,}00000137$	D_m beobachtet	0,00000057

Kalkspath

$\beta_1 = \quad 0{,}00002621$	D_m berechnet	0,00000514
$\beta_2 = -\ 0{,}00000540$	D_m beobachtet	0,00000507

Quarz.

$\beta_1 = 0{,}00000781$	D_m berechnet	0,00001206
$\beta_2 = 0{,}00001419$	D_m beobachtet	0,00001206.

Bei einem Wismuthkrystall wurde β_1 und β_2 beobachtet und ausserdem D in einer Richtung, welche mit der Axe einen Winkel von $56^0\ 24'$ bildet. Es fand sich

$\beta_1 = 0{,}00001621$	D_m berechnet	0,00001334
$\beta_2 = 0{,}00001208$	D_m beobachtet	0,00001338.

Beide Krystallsysteme sind demnach in der That auch in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme einaxig, die Hauptausdehnungsaxe fällt mit der krystallographischen Hauptaxe zusammen, in den zu ihr senkrechten Richtungen ist die Ausdehnung eine andere, aber überall dieselbe.

Das rhombische System hat krystallographisch drei verschiedene zu einander senkrechte Axen, und optisch drei mit den Krystallaxen zusammen-

fallende Elasticitätsaxen; es ist deshalb von vornherein wahrscheinlich, dass auch in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme diese Krystalle dreiaxig sind, und da die Axen des Krystalles zugleich Axen der Symmetrie sind, dass die Ausdehnungsaxen mit den krystallographischen Axen zusammenfallen. Es muss deshalb bei diesen Krystallen für eine Richtung, welche mit den Axen Winkel von $54^0\ 44'$ bildet,

$$D_m = \frac{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3}{3}$$

sein. In der That erhielt Fizeau folgende Werthe, von denen β_1 sich auf die erste, β_2 auf die zweite Mittellinie der optischen Axen, β_3 auf die mittlere Elasticitätsaxe bezieht:

1) Für Arragonit (gerades rhombisches Prisma)

$$\beta_1 = 0{,}00003460 \qquad \beta_2 = 0{,}00001719 \qquad \beta_3 = 0{,}00001016$$

$$D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00002065 \\ \text{beobachtet } 0{,}00002031 \end{cases}$$

2) Topas (gerades rhombisches Prisma)

$$\beta_1 = 0{,}00000592 \qquad \beta_2 = 0{,}00000484 \qquad \beta_3 = 0{,}00000414$$

$$D_m \begin{cases} \text{berechnet } 0{,}00000497 \\ \text{beobachtet } 0{,}00000497. \end{cases}$$

Für die beiden übrigen nicht auf rechtwinklige Axen zu beziehenden Krystallsysteme, das klinorhombische und klinorhomboidische lag zunächst die Vermuthung nahe, dass die Richtung der Ausdehnungsaxen auch dort mit der der optischen Elasticitätsaxen zusammenfalle. Wie wir im zweiten Bande §. 89 sahen, ist im klinorhombischen System die Axe der Symmetrie, welche senkrecht ist zur Ebene der beiden andern, stets eine Elasticitätsaxe; für diese Axe fand dann Fizeau, dass sie auch eine Ausdehnungsaxe sei, denn in einer durch diese Axe gelegten Ebene fand er für zwei gegen die Axe geneigte Richtungen die Ausdehnung gleich. Die Versuche wurden an Gypskrystallen angestellt, welche senkrecht zu dieser Axe oder parallel der Symmetrieebene vollkommen spaltbar sind, und es wurde die Ausdehnung in zwei Richtungen bestimmt, welche mit der Normale der Hauptspaltungsebene einen Winkel von $54^0\ 44'$ bildeten und in einer und derselben durch die Normale gelegten Ebene lagen. Die beiden gefundenen Werthe sind 0,00001945 und 0,00001938, zwei Werthe, welche als durchaus gleich zu betrachten sind.

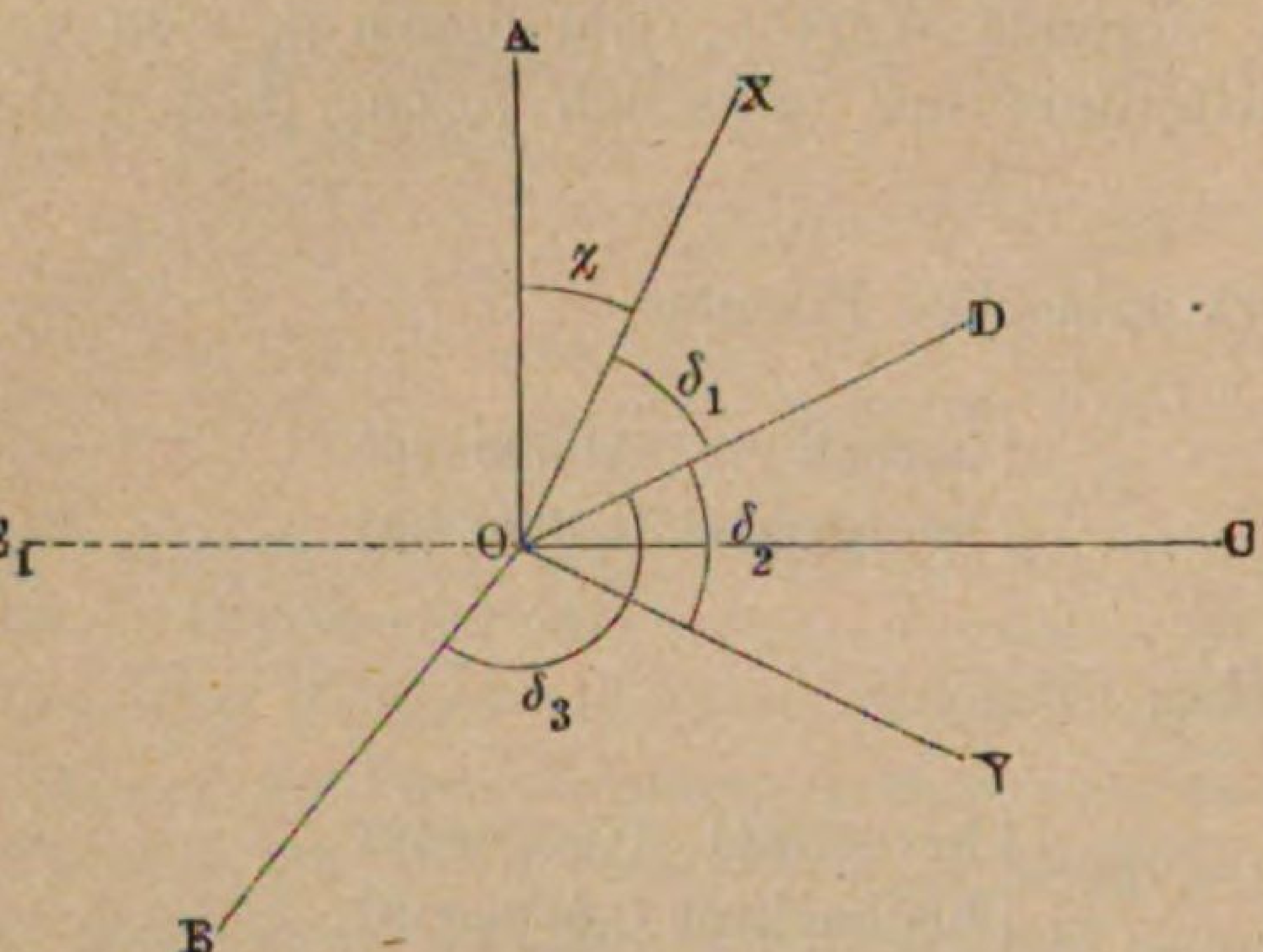
Um nun zu untersuchen, ob auch die andern Ausdehnungsaxen mit den beiden andern Elasticitätsaxen zusammenfallen, wurde aus einem Feldspathkrystall ein Würfel geschnitten, dessen eine Kante A parallel der ersten Mittellinie, dessen zweite Kante B parallel der Axe der Symmetrie, also parallel der als Ausdehnungsaxe erkannten Richtung, und dessen dritte Kante C senkrecht zur Ebene der beiden angegebenen Richtungen war. An den Würfel wurden dann zwei octaedrische Abstumpfungsflächen angeschliffen, welche die an einer Kante liegenden Ecken abstumpften; die zu diesen Flächen normalen Richtungen, welche mit den Kanten des Würfels gleiche Winkel von $54^0\ 44'$ bilden, müssen dann die mittlere Aus-

dehnung zeigen. Die den fünf angegebenen Richtungen entsprechenden Ausdehnungen waren folgende:

$$A = 0{,}00001695 \qquad B = -\,0{,}00000163 \qquad C = -\,0{,}00000036$$
$$D = -\,0{,}00000826 \qquad E = -\,0{,}00000170,$$

Werthe, welche bei der grossen Verschiedenheit von D und E zeigen, dass die Richtungen A und C, also die erste optische Mittellinie oder auch die beiden andern Elasticitätsaxen nicht Ausdehnungsaxen sind. Man kann indess aus vier der angegebenen Werthe A, B, C und D die Lage der Ausdehnungsaxen und die Ausdehnungscoefficienten parallel denselben bestimmen. Seien zu dem Ende Fig. 12 OA, OB, OC die drei Würfelkanten A, B, C und OD die Richtung senkrecht zur Octaederfläche. Da OB eine Ausdehnungsaxe ist, so müssen die beiden andern in der Ebene AOC liegen, sei OX die eine derselben, welche den Winkel χ mit der Richtung OA bilde.

Fig. 12.



Nennen wir β_1 die Ausdehnung parallel OX und β_2 jene senkrecht zu dieser Richtung, aber in der Ebene OAC, so haben wir zunächst

$$A = \beta_1 \cos^2\chi + \beta_2 \sin^2\chi \ldots (a)$$
$$C = \beta_1 \sin^2\chi + \beta_2 \cos^2\chi \ldots (b).$$

Nennen wir nun die Winkel, welche OD mit den drei Axen bildet δ_1, δ_2, δ_3, so haben wir ferner

$$D = \beta_1 \cos^2\delta_1 + \beta_2 \cos^2\delta_2 + B \,.\, \cos^2\delta_3,$$

da die Richtung B jene einer Axe ist. Da nun ferner die Richtung OD so gewählt ist, dass sie mit den drei Richtungen A, B, C gleiche Winkel von $54^0\,44'$ bildet, so ist

$$\cos\delta_3 = \sqrt{1/_3}.$$

Um die Winkel δ_1 und δ_2, welche OD mit den beiden andern Ausdehnungsaxen bildet, zu bestimmen, wenden wir den bekannten Satz der analytischen Geometrie des Raumes an, nach welchem der Winkel δ, welchen zwei beliebige Richtungen im Raume mit einander bilden, mit Hülfe der Winkel ϱ, σ, τ, resp. ϱ_1, σ_1, τ_1, welche jede dieser Richtungen mit drei zu einander senkrechten Richtungen des Raumes bildet, gegeben ist durch die Gleichung

$$\cos\delta = \cos\varrho \,.\, \cos\varrho_1 + \cos\sigma \,.\, \cos\sigma_1 + \cos\tau \,.\, \cos\tau_1.$$

Die Richtung OD bildet nun mit den drei Richtungen OA, OB, OC die Winkel $\varrho = \sigma = \tau = 54^0\,45'$; die Richtung OX bildet mit OA den Winkel χ, mit OC den Winkel $90-\chi$, mit OB den Winkel 90^0, demnach ist

$$\cos\delta_1 = \sqrt{1/_3}\cos\chi + \sqrt{1/_3}\sin\chi.$$

Um $\delta_2 = DOY$ zu bestimmen, haben wir $AOY = \varrho_1 = 90 + \chi$, $COY = \sigma_1 = \chi$ und schliesslich wieder $BOY = \tau_1 = 90^0$. Demnach ist

$$\cos \delta_2 = \sqrt{{}^1/_3} \cos \chi - \sqrt{{}^1/_3} \sin \chi$$

und setzen wir diese Werthe in die Gleichung für D

$$D = \frac{\beta_1 + \beta_2 + B}{3} + {}^2/_3 \sin \chi \cos \chi \, (\beta_1 - \beta_2).$$

Aus den Gleichungen (a) und (b) folgt nun

$$A + C = \beta_1 + \beta_2$$

$$\beta_1 - \beta_2 = \frac{A - C}{\cos^2 \chi - \sin^2 \chi} = \frac{A - C}{\cos 2\chi}.$$

Damit wird

$$3\,D - (A + B + C) = \sin 2\,\chi \cdot \frac{A - C}{\cos 2\chi}$$

oder

$$\operatorname{tang} 2\chi = \frac{3\,D - (A + B + C)}{A - C}.$$

Damit ist der Winkel χ, der stets kleiner als 90^0 sein muss, eindeutig gegeben. Für die Ausdehnungen parallel den beiden Axen erhalten wir dann

$$\beta_1 = {}^1/_2 \left(A + C + \frac{A - C}{\cos 2\chi}\right)$$

$$\beta_2 = A + C - \beta_1.$$

Will man die Rechnung anstatt mit der beobachteten Ausdehnung D mit jener E durchführen, so hat man, wie aus der Lage von E in dem andern Octanten $OABC_1$ folgt, in den Gleichungen A und C mit einander zu vertauschen.

Berechnet man nach diesen Gleichungen die Lage der Ausdehnungsaxe im Feldspath, so findet man, wenn man einmal mit dem beobachteten D, das zweite Mal mit E rechnet, die beiden Werthe

$$\chi = 14^0\,40' \quad \chi = 14^0\,50'$$

zwei Werthe, welche fast identisch sind. Weiter ergibt sich

$$\beta_1 = -\ 0{,}00000165$$
$$\beta_2 = \ \ 0{,}00001824.$$

Der Werth von χ zeigt, dass die Lage der Ausdehnungsaxe in dem untersuchten Feldspath — und ähnlich ist es bei allen von Fizeau untersuchten klinorhombischen Krystallen — durchaus nicht in einfacher Weise zu den krystallographisch ausgezeichneten Richtungen orientirt werden kann. Wir begnügen uns deshalb damit, die von Fizeau für verschiedene Krystalle erhaltenen Werthe von χ, B, β_1, β_2 mitzutheilen, wobei ein positives Vorzeichen von χ bedeutet, dass die Axe von der Mittellinie aus gegen den spitzen Winkel der krystallographischen in der Symmetrieebene liegenden Axen gerechnet ist. Die Ausdehnungscoefficienten sind die wahren bei 40^0; die Zahlen sind in Einheiten der 8. Decimale gegeben, also mit 10^{-8} zu multipliciren.

Name der Krystalle	χ	B	β_1	β_2
Feldspath vom Gotthard	— 7° 19′	— 200,39	— 148	1907
Epidot	34° 18′	913,26	334	1086
Augit	— 37° 16′	1385,60	791	272
Azurit von Chessy	— 29° 3′	1258,93	2081	— 98
Gyps von Montmartre	15° 2′	4163,40	157	2933

Die von Mitscherlich zuerst beim Kalkspath beobachtete Thatsache, dass ein Krystall sich beim Erwärmen in einer Richtung zusammenziehen kann, kommt nach diesen Versuchen von Fizeau bei Krystallen nicht selten vor; ebenso findet Fizeau unter den einaxigen Krystallen einen, der ein Maximum der Dichte hat, es ist der Smaragd. Für diesen ergibt sich aus den vorhin angegebenen Zahlen als kubischer Ausdehnungscoefficient bei 40°

$$\beta_1 + 2\,\beta_2 = 0{,}00000168$$

und für jeden Grad steigender Temperatur wächst derselbe um 0,000000038, so dass also der Ausdehnungscoefficient bei irgend einer Temperatur t ist

$$\beta = 0{,}000000168 + 0{,}000000038\,t;$$

daraus folgt, dass derselbe bei — 4°,2 gleich Null und unterhalb dieser Temperatur negativ ist, oder beim Abkühlen zieht sich dieser Krystall nur bis zur Temperatur — 4°,2 zusammen, unterhalb dieser Temperatur bewirkt eine weitere Abkühlung eine Ausdehnung des Krystalles.

Das was Diamant, Kupferoxydul, Smaragd in niedern Temperaturen thun, thut das Jodsilber auch in höhern, es dehnt sich mit steigender Temperatur nicht aus, sondern zieht sich zusammen, wie Fizeau an Krystallen von Jodsilber, geschmolzenem und zu einem Cylinder zusammengestampftem Jodsilber gezeigt hat[1]).

Für ein geschmolzenes Stück Jodsilber, aus welchem ein Cylinder von etwa 13^{mm} Länge geschnitten war, fand Fizeau den linearen Ausdehnungscoefficienten sowohl senkrecht als parallel der Cylinderaxe bei der Temperatur t^0

$$\beta = -\,(0{,}00000083 + 0{,}000000014\,t),$$

also eine mit steigender Temperatur zunehmende Contraction.

An einem gut ausgebildeten Krystall, der zeigte, dass Jodsilber dem hexagonalen System angehört, fand sich parallel der Axe

$$\beta_1 = -\,(0{,}000002256 + 0{,}0000000427\,t),$$

senkrecht zur Axe

$$\beta_2 = 0{,}000000105 + 0{,}0000000138\,t,$$

so dass also auch hier in der einen Richtung eine Ausdehnung, in der

1) *Fizeau*, Comptes Rendus. T. LXIV. p. 314 und 771. Poggend. Annal. Bd. CXXXII.

andern eine Zusammenziehung stattfindet. Aus den letztern Beobachtungen folgt

$$\beta = \frac{\beta_1 + 2\,\beta_2}{3} = -\,(0{,}000000682 + 0{,}00000000503\,t).$$

Für 40^0 ergibt sich daraus $\beta = -\,0{,}000000891$; eine direkte Beobachtung in der Richtung der mittlern linearen Ausdehnung ergab

$$\beta = -\,0{,}00000093.$$

Für gefälltes und dann zu einem Cylinder zusammengestampftes Jodsilber endlich erhielt Fizeau den Werth

$$\beta = -\,(0{,}00000073 + 0{,}000000016\,t),$$

also einen dem zuerst gefundenen fast genau gleichen Werth.

Die aus den Beobachtungen berechnete Gleichung für die Ausdehnung des Jodsilbers zeigt, dass auch bei ihm von einer bestimmten Temperatur an eine Umkehrung der Ausdehnung eintritt; von der Temperatur $-\,60^0$ an zieht das Jodsilber bei der Abkühlung sich zusammen und dehnt sich bei Erwärmung aus, so dass bei $-\,60^0$ das Jodsilber ein Minimum von Dichtigkeit hat.

§. 7.

Ausdehnung des Quecksilbers. Da die Flüssigkeiten keine selbständige Gestalt haben, sondern nur ein selbständiges Volumen, so kann bei den Flüssigkeiten eine lineare Ausdehnung nicht vorkommen, sondern nur eine cubische; auch die Verlängerung einer Flüssigkeitssäule wird wegen der vollkommen freien Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen durch den cubischen Ausdehnungscoefficienten bestimmt.

Zur Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten kann man einen doppelten Weg einschlagen; entweder beobachtet man die scheinbare Volumänderung in Gefässen, deren Ausdehnungscoefficient bekannt ist, und berechnet dann aus der scheinbaren Volumänderung und dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Gefässes die Ausdehnung der Flüssigkeit, oder man wendet ein Verfahren an, welches die Ausdehnung der Flüssigkeiten unabhängig von derjenigen der Gefässe erkennen lässt. Beide Wege sind zur Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers eingeschlagen.

Zur Bestimmung der Ausdehnung auf dem ersten Wege kann man zwei verschiedene Methoden anwenden; bei der ersten bestimmt man das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche ein bestimmtes Gefäss bei verschiedenen Temperaturen enthält. Für das Quecksilber kann man sehr gut ein Gewichtsthermometer anwenden und gerade so verfahren, wie wir es dort beschrieben haben. Man füllt das Gefäss des Gewichtsthermometers mit Quecksilber bei 0^0 und bestimmt sein Gewicht; dann erwärmt man es bis zu t^0 und wägt es wieder, nachdem man das durch die Ausdehnung des Quecksilbers ausgeflossene Quecksilber fortgenommen hat. Bei andern Flüssigkeiten, besonders solchen, die leichter verdampfen, wendet man am besten kleine Gläschen mit capillarem Halse an, die im ersten Bande §. 68 beschriebenen Pyknometer, bei denen der Hals oben beträchtlich erweitert ist, so dass er mit einem eingeriebenen Glasstöpsel

verschlossen werden kann. Der Hals ist an einer Stelle mit einer Marke versehen, und man sorgt dafür, dass die Flüssigkeit in allen Temperaturen, für welche man das Gewicht bestimmen will, genau bis zur Marke reicht. Zu dem Ende tupft man die Flüssigkeit, welche bei der Ausdehnung über die Marke aufsteigt, mit Fliesspapier weg. Es ist selbstverständlich, dass man dafür zu sorgen hat, dass bei dem Abtupfen die Temperatur des ganzen Gefässes genau die gewünschte ist; man erreicht das, indem man das Pyknometer während des Abtupfens bis nahe an die Marke in das Wasserbad eingetaucht lässt, in welchem man dasselbe bis zur Temperatur t erwärmt hat. Aus den bei den verschiedenen Temperaturen vorgenommenen Wägungen erhält man den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit in folgender Weise.

Sei v_0 das Volumen des Gefässes und der Flüssigkeit bei der Temperatur 0^0 und β der mittlere lineare Ausdehnungscoefficient des Gefässes bis t^0, dann ist das Volumen des Gefässes bei t^0

$$v_0 (1 + 3 \beta t).$$

Ist nun α_t der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit von 0^0 bis t^0, so wird bei derselben Temperatur das Volumen der bei 0^0 in dem Gefässe vorhandenen Flüssigkeit

$$v_0 (1 + \alpha_t).$$

War das Gewicht der bei 0^0 in dem Gefässe vorhandenen Flüssigkeit P, das Gewicht der bei t^0 darin noch vorhandenen gleich P', so ist

$$\frac{v_0 (1 + \alpha_t)}{v_0 (1 + 3 \beta t)} = \frac{P}{P'};$$

denn das Gewicht P gibt uns das Gewicht der ganzen Flüssigkeitsmenge, welches mit der Temperatur sich nicht ändert, und P' gibt uns das Gewicht derjenigen Flüssigkeit, welche bei t^0 das Gefäss, also den Raum $v_0 (1 + 3 \beta t)$ anfüllt, also eines dem Gefässvolumen genau gleichen Flüssigkeitsvolumens. Diese beiden Volumina verhalten sich direkt wie ihre Gewichte. Jene Gleichung nach α_t aufgelöst gibt uns dann die Ausdehnung der Flüssigkeit von 0^0 bis t

$$\alpha_t = \frac{P}{P'} (1 + 3 \beta t) - 1.$$

Dehnen sich die Flüssigkeiten der am Quecksilberthermometer gemessenen Temperatur proportional aus, so genügt zur Bestimmung ihrer Ausdehnung eine Beobachtung, und es ist nur zur sicherern Bestimmung derselben eine grössere Zahl von Beobachtungen erforderlich. Ist das nicht der Fall, so muss man in einer Reihe verschiedener Temperaturen beobachten. Man kann die Ausdehnungscoefficienten α_t dann jedenfalls durch eine Reihe

$$\alpha_t = at + bt^2 + ct^3 + \cdots$$

darstellen, und man bedarf dann mindestens so vieler Beobachtungen, als man Coefficienten dieser Reihe bestimmen will.

Man kann nach dieser Methode auch die Ausdehnungscoefficienten der Gefässe selbst mit bestimmen. Wie wir §. 5 sahen, können wir die

mittleren Ausdehnungscoefficienten der festen Körper darstellen durch die Form

$$\beta = m + nt.$$

Indem man nun zwei Beobachtungen mehr anstellt als die zur Bestimmung der Coefficienten von α_t erforderlichen, erhält man so viel Gleichungen als Unbekannte, und kann sämmtliche bestimmen. Eine grössere Genauigkeit erhält man natürlich, indem man die doppelte oder dreifache Zahl von Beobachtungen anstelllt und dieselben alle zur Berechnung der Constanten in den Gleichungen für α_t und β benutzt.

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten ist zwar der äussersten Genauigkeit fähig, jedoch etwas umständlich, da man für jede einzelne Beobachtung eine Reihe von Operationen vornehmen muss. Sehr viel bequemer ist die Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung in thermometerartig eingerichteten Gefässen, sogenannten Dilatometern. Es ist dazu nur nöthig, dass die an dem Gefässe angebrachte Capillarröhre genau kalibrirt ist, und dass man weiss, wie sich das Volumen des zwischen je zwei Theilstrichen eingeschlossenen Theiles der Röhre zu dem Volumen des Gefässes verhält.

Am bequemsten stellt man solche Dilatometer aus zwei Stücken her, der kalibrirten Röhre und dem Gefässe; die Röhre wird dann unten mit einer schwach konisch zugeschliffenen Verdickung versehen und mit dieser in den Hals des Gefässes luftdicht eingeschliffen. Will man die Dilatometer aus einem Stücke herstellen, so kalibrirt man zunächst die Röhre, die mit einer willkürlichen Theilung versehen ist, und bläst dann an dieselbe eine Kugel an. Das Kalibriren geschieht dann durch Verschieben eines Quecksilberfadens in ähnlicher Weise, wie es §. 2 angegeben ist. Hat man so den Rauminhalt der Röhre, bezogen etwa auf den zwischen den Theilstrichen 0 und 1 gelegenen Rauminhalt, bestimmt, so erhält man das Verhältniss des in der Röhre vorhandenen Raumes zu dem Volumen des Gefässes durch mehrfache Wägungen. Man füllt zunächst das Dilatometer bis nahe zum Ende der Röhre mit Quecksilber; stehe das Quecksilber dann am Theilstriche n, und sei das Gewicht des Quecksilbers P; man entleert dann das Gefäss bis zum Theilstriche n_1, das Gewicht sei dann P_1. Nennen wir nun V das Volumen des Gefässes bis zum Nullpunkte der Theilung, v das Volumen zwischen zwei Theilstrichen, von dem wir voraussetzen wollen, es habe sich beim Kalibriren überall gleich gefunden, und nennen wir schliesslich s das specifische Gewicht des Quecksilbers, so ist

$$(V + nv)\, s = P;\ (V + n_1\, v)\, s = P_1,$$

und daraus

$$v = \frac{P - P_1}{(n - n_1)\, s}, \quad V = \frac{n\, P_1 - n_1\, P}{(n - n_1)\, .\, s}$$

oder

$$v = \frac{P - P_1}{n\, P_1 - n_1\, P} \cdot V.$$

Letzterer Ausdruck gibt uns das Volumen zwischen je zwei Theilstrichen der Röhre bezogen auf das Volumen des Gefässes als Einheit.

Um nun aus der scheinbaren Ausdehnung der Flüssigkeit die wahre zu erhalten, wird der Apparat bei der Temperatur des schmelzenden Eises

bis zum Nullpunkte der Theilung, oder bis zu irgend einem andern Punkte derselben mit der betreffenden Flüssigkeit angefüllt, und dann das Volumen beobachtet, welches dieselbe in dem bis zur Temperatur t erwärmten Gefässe einnimmt. Die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeiten ist jene Volumvergrösserung, welche sie in dem Gefässe zeigt, wenn man absieht von der Ausdehnung des Gefässes. Reicht daher die Flüssigkeit in der Röhre des Dilatometers bei der Temperatur t bis zum Theilstrich n, und ist V_t resp. v_t das Volumen des Gefässes resp. einer Abtheilung der Röhre bei der Temperatur t, so ist die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit, wenn sie anfänglich bis zum Nullpunkte der Theilung reichte, $n \,.\, v_t$, demnach der scheinbare Ausdehnungscoefficient $\varDelta_t$

$$\varDelta_t = \frac{n \,.\, v_t}{V_t} = n \frac{v}{V}.$$

Das wahre Volumen der Flüssigkeit bei dieser Temperatur ist dann

$$V_t + n v_t = V_t (1 + \varDelta_t).$$

Ist nun der Ausdehnungscoefficient des Glases von 0 bis t^0 gleich β_t, so ist das Volumen des Gefässes V_t bei der Temperatur t

$$V_t = V_0 (1 + 3 \beta_t),$$

somit das Volumen der Flüssigkeit

$$V_t + n v_t = V_0 (1 + 3 \beta_t)(1 + \varDelta_t).$$

Ist nun wieder α_t der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit von 0 bis t, so ist das Volumen derselben bei der Temperatur t ebenfalls gegeben durch die Gleichung

$$V_t + n v_t = V_0 (1 + \alpha_t),$$

somit ist

$$V_0 (1 + \alpha_t) = V_0 (1 + 3 \beta_t)(1 + \varDelta_t)$$

$$\alpha_t = 3 \beta_t + \varDelta_t + 3 \beta_t \varDelta_t.$$

Kennt man die Ausdehnung des Gefässes, so liefert uns jede einzelne Beobachtung den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit zwischen zwei bestimmten Temperaturen, die hinreichende Anzahl von Beobachtungen gestattet uns dann den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeiten von 0 bis t in seiner Abhängigkeit von der Temperatur durch die Gleichung

$$\alpha_t = at + bt^2 + ct^3 \ldots$$

oder auch den mittlern Ausdehnungscoefficienten für 1^0 Temperaturerhöhung

$$\frac{\alpha_t}{t} = \alpha = a + bt + ct^2$$

und den wahren Ausdehnungscoefficienten bei t^0

$$\gamma = a + 2\,bt + 3\,ct^2$$

zu bestimmen.

Da die Ausdehnung verschiedener Gläser oder auch verschiedener Gefässe desselben Glases verschieden sein kann, so muss man die der Dilatometer direkt bestimmen; es geschieht das gerade wie bei der vorhin

angegebenen Methode, indem man mit einer Flüssigkeit so viel Beobachtungen anstellt, dass man nicht nur die Coefficienten a, b, c, sondern auch die den Werth von β_t bestimmenden Coefficienten daraus ableiten kann.

In der Gleichung

$$\alpha_t = 3\,\beta_t + \Delta_t + 3\,\beta_t\,\Delta_t$$

kann in den meisten Fällen das dritte Glied vernachlässigt werden, da es erst in Decimalstellen von Einfluss ist, welche ohnedem, durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler beeinflusst, nicht mehr sicher sind.

Die ältern Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers, wie die von Cavendish, Lavoisier und La Place, Hällström und andern[1]) sind nach diesen dilatometrischen Methoden ausgeführt worden. Da bei diesen Beobachtungen angenommen wurde, dass die Ausdehnung der festen Körper den am Quecksilberthermometer beobachteten Temperaturen proportional sei, so musste auch jene des Quecksilbers der am Quecksilberthermometer durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers gemessenen Temperatur proportional gesetzt werden. Der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers wurde demnach constant gesetzt; die angeführten Beobachter geben für den Werth desselben von 0^0 bis 100^0 Zahlen zwischen $^1/_{53}$ und $^1/_{55}$.

Die Ableitung der Ausdehnung des Quecksilbers aus den beschriebenen Methoden hat das Unbequeme, dass man gleichzeitig mit derselben die Ausdehnung der Gefässe zu bestimmen hat, wodurch in den Rechnungen eine grosse Anzahl von Unbekannten erscheint, welche sämmtlich von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern in gleicher Weise beeinflusst werden. Sehr viel vortheilhafter ist daher für die Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers der zweite der vorhin angegebenen Wege, die Messung derselben unabhängig von der Ausdehnung irgend eines andern Körpers.

Das Verfahren bei dieser Methode gründet sich auf den Satz der Hydrostatik, dass in communicirenden Röhren zwei Flüssigkeitssäulen sich das Gleichgewicht halten, wenn ihre Höhen sich umgekehrt verhalten, wie die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten. Wenn man nun das Quecksilber in eine heberförmig gebogene Glasröhre einschliesst, den einen Schenkel des Rohres immer auf der Temperatur 0^0 erhält, den andern aber bis auf die Temperatur t erwärmt, so werden die Höhen der sich im Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen h_o und h_t sich umgekehrt verhalten, wie die Dichtigkeiten des Quecksilbers bei 0^0 und bei der Temperatur t, oder

$$h_o : h_t = d_t : d_o$$

Sei nun v_o das Volumen einer gegebenen Quecksilbermenge bei der Temperatur 0^0 und v_t das Volumen derselben bei der Temperatur t^0, so ist ebenfalls

$$v_o : v_t = d_t : d_o = h_o : h_t$$

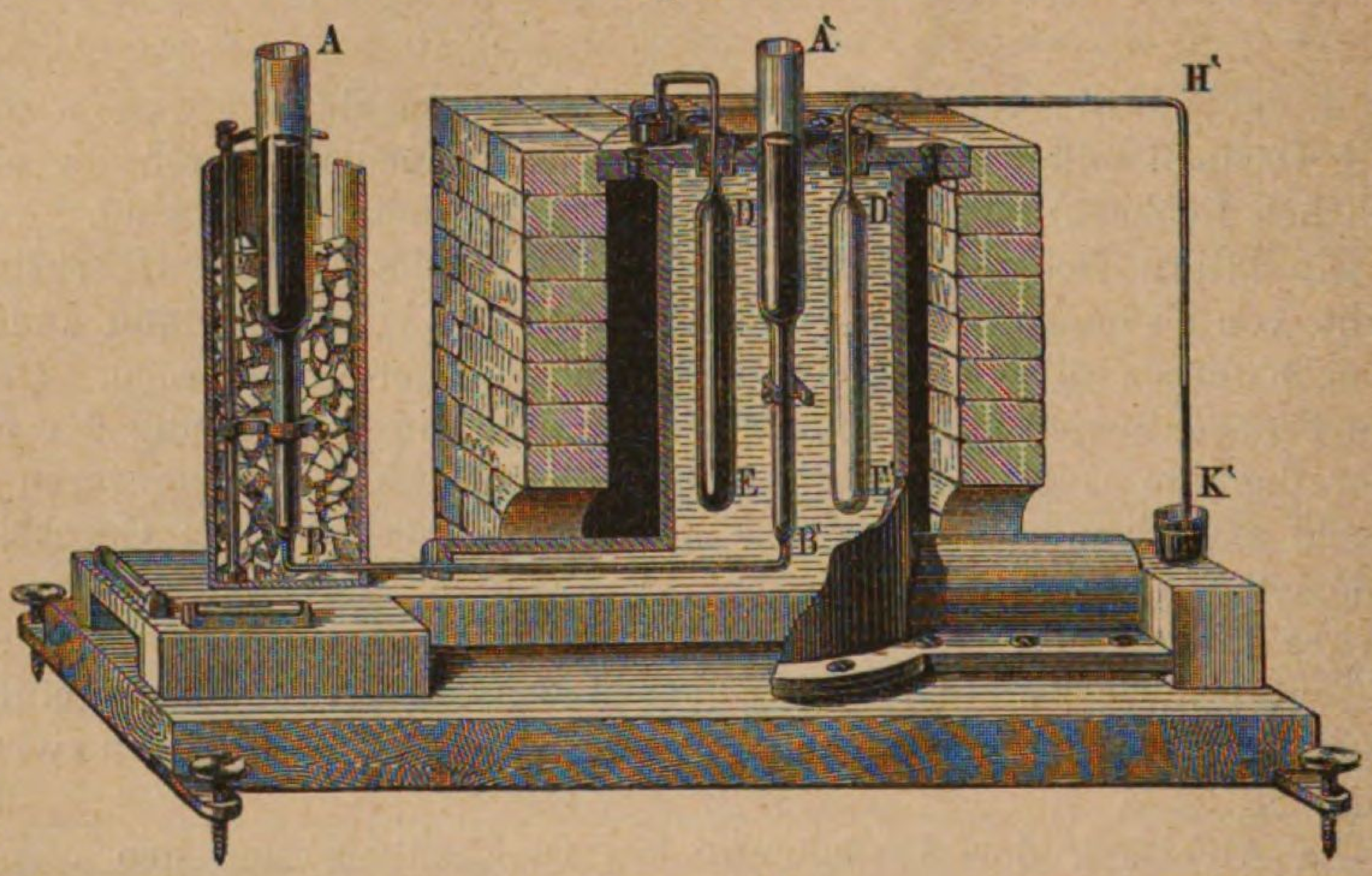
oder

$$\alpha_t = \frac{v_t - v_o}{v_o} = \frac{h_t - h_o}{h_o};$$

1) Man sehe die Abhandlung von *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII. p. 125.

somit ist der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers gleich dem Quotienten aus der Höhendifferenz der beiden Quecksilbersäulen und der Höhe der Quecksilbersäule von der Temperatur 0°.

Fig. 13.



Die Ersten, welche diesen Weg zur Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers einschlugen, waren Dulong und Petit[1]). Ihr Apparat (Fig. 13) bestand in den communicirenden Röhren *AB B'A'*, deren verticale Theile ungefähr $0^m,55$ lang waren, und durch ein sehr enges Rohr mit einander in Verbindung standen. Der eine der verticalen Arme, *AB*, war von einem Blechcylinder umhüllt, welcher während der Versuche stets mit gestossenem Eise gefüllt gehalten wurde; der andere Arm *A'B'* war in der Axe eines Kupfercylinders befestigt, welcher während der Versuche mit Oel gefüllt war. Dieser Theil des Apparates befand sich in einem Ofen, der dazu diente, die Temperatur des Oeles zu ändern. Die Cylinder mit den communicirenden Röhren waren auf einer eisernen Schiene befestigt, welche mit Hülfe der darauf angebrachten Libellen durch Stellschrauben vollkommen horizontal gestellt werden konnte.

Der horizontale Theil *BB'* war fast ein capillares Rohr, während die verticalen Theile weiter, und oben, wo man das Niveau des Quecksilbers beobachtete, fast zwei Centimeter weit waren. Dadurch war der Einfluss der Capillarität auf die Stellung des Quecksilbers in den Röhren vermieden, und andererseits konnte man als die Höhen der sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen den Abstand der Menisken in den verticalen Röhren von der Axe des engen horizontalen Rohres nehmen.

Zu den Versuchen wurde dann das Oel durch Feuerung im Ofen erhitzt, und man trug Sorge, dass während des Erhitzens das Quecksilber in dem Schenkel *A'B'* sich nicht über den Deckel des Kupfercylinders erhob.

---

1) *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII. Schweigger's Journal XXV.

Erst wenn eine Messung gemacht werden sollte, wurde in den Schenkel $A'B'$ so viel vorher erhitztes Quecksilber mit einer Pipette nachgefüllt, dass die Kuppe des Quecksilbers eben aus dem Deckel hervorsah. Um den Stand des Quecksilbers in dem auf 0^0 erkalteten Rohre beobachten zu können, war an dem obern Theile des Blechcylinders, welcher dasselbe umgab, eine kleine Klappe angebracht. Dieselbe wurde zum Zweck der Ablesung geöffnet und an der dem Beobachter zugewandten Seite des Rohres AB ein wenig Eis fortgenommen, damit man den Gipfel der Quecksilbersäule deutlich sehen konnte.

Die Ablesungen geschahen mit dem von Dulong und Petit gerade zu diesem Zwecke construirten Kathetometer, welches direkt $0^{mm},05$ abzulesen gestattete. Man visirte mit dem Fernrohr des Kathetometers zunächst den Gipfel der heissen, dann den der kalten Quecksilbersäule und erhielt so die Differenz $h_t - h_0$, dann wurde das Fernrohr auf die Axe der engen Röhre eingestellt, welche die beiden verticalen Arme verband, und welche zum Theil frei lag; die Differenz der beiden letzten Beobachtungen gab die Höhe h_0.

Die grösste Vorsicht wurde auf die Bestimmung der Temperatur verwendet; wenn eine Beobachtung gemacht werden sollte, wurde der Ofen geschlossen, so dass kein Luftzug mehr zum Feuer kam; die Temperatur stieg dann anfangs noch sehr langsam, wurde dann eine Zeit lang constant und fing dann an ebenso langsam zu sinken. Die Zeit, während welcher sie constant und am höchsten war, wurde zu den Messungen benutzt. Die Temperatur wurde bestimmt mit einem Gewichtsthermometer DE und mit einem Luftthermometer $D'E'H'K'$. Dasselbe war etwas anders eingerichtet als das früher beschriebene, wir werden es demnächst genauer kennen lernen; die Volumänderung der Luft wurde direkt aus dem Steigen und Fallen der Quecksilbersäule in der Röhre $H'K'$ bestimmt, und dann mit Hülfe des bekannten Ausdehnungscoefficienten des Gefässes und der Luft die Temperatur berechnet. Die beiden Gefässe der Thermometer reichten durch die ganze Höhe des Kupfercylinders, sie gaben also die mittlere Temperatur des Oeles an.

Die Beobachtungen wurden angestellt bei Temperaturen, welche mit dem Luftthermometer bestimmt nahe $100^0 - 200^0 - 300^0$ waren und unter Annahme, dass in naheliegenden Temperaturen die Ausdehnung des Quecksilbers den am Luftthermometer gemessenen Temperaturen proportional sei, die Ausdehnung bei Erwärmungen bis zu den Temperaturen $100^0 - 200^0 - 300^0$ berechnet. Die Resultate dieser beiden Physiker sind folgende:

Temperatur am Luftthermometer	Temperatur am Gewichtsthermometer.	Absolute Ausdehnung des Quecksilbers für 1^0	Temperatur abgeleitet unter Annahme, die Ausdehnung des Quecksilbers sei gleichförmig.
0^0	0^0	0	0^0
100^0	100^0	$1/5550$	100^0
200^0	$202^0,99$	$1/5425$	$204^0,61$
300^0	$307^0,48$	$1/5300$	$314^0,15$

Die Ausdehnungen für 1^0 sind so berechnet, dass die bei 100^0 beobachtete Volumvergrösserung durch 100, die bei 200^0 beobachtete durch 200, die bei 300^0 beobachtete durch 300 dividirt wurde, die Zahlen geben

also an, um wieviel das Quecksilber sein Volumen vergrössern würde bei der Temperaturerhöhung um 1°, bestimmt am Luftthermometer, wenn zwischen 0 und 100° die Ausdehnung gleichmässig und für jeden Grad 0,01 der bei 100° beobachteten Ausdehnung wäre, oder wenn bis 200° die Ausdehnung für jeden Grad 0,005 der bei 200°, oder wenn bis 300° dieselbe für jeden Grad 0,00333 der bei 300° beobachteten Ausdehnung sein würde. Die Zahlen zeigen somit, dass die Ausdehnung des Quecksilbers nicht proportional der am Luftthermometer beobachteten Temperatur ist, sondern dass das Volumen des Quecksilbers rascher wächst als die an dem Luftthermometer beobachtete Temperatur, ebenso wie die Ausdehnung der festen Körper rascher zunimmt als die am Quecksilberthermometer beobachtete Temperatur.

Die Bedeutung der zweiten und vierten Columne ergibt sich hiernach von selbst; die vierte gibt die Temperatur an, wie sie aus der beobachteten Ausdehnung berechnet wird, wenn das Quecksilber sich über 100° ebenso ausdehnen würde wie unter 100°, sie gibt die Temperatur in Graden an, deren einer die Temperaturzunahme bedeutet, welche ein Volumen Quecksilber von 0° um $^1/_{5550}$ ausdehnt. Sie gibt also die Temperatur an, gemessen durch die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Die zweite Columne gibt die Temperatur, wie sie das gewöhnliche Quecksilberthermometer anzeigt, aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers, die Einheit dort ist jene Temperaturerhöhung, welche das Quecksilber in dem Thermometer um 0,01 des Raumes ausdehnt, um welchen es sich vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte ausdehnt. Da wir wissen, dass das Glas sich rascher ausdehnt als das Quecksilber, so muss die scheinbare Volumvergrösserung des Quecksilbers langsamer wachsen als die wahre, die durch erstere gemessene Temperatur durch eine kleinere Zahl gegeben sein, als wenn sie durch letztere gemessen wird.

Die Versuche von Dulong und Petit liefern die Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers nur bei drei um 100° des Luftthermometers von einander entfernten Temperaturen; überdies sind sie mit einigen kleinen Fehlern behaftet, welche ihrer Methode ankleben, und die von ihnen gefundenen Zahlen deshalb etwas unsicher erscheinen lassen. Die hauptsächlichsten Einwürfe sind folgende. Zunächst wurde vor dem jedesmaligen Ablesen in den heissen Schenkel so viel Quecksilber nachgefüllt, dass die Kuppe eben aus dem mit heissem Oel gefüllten Kessel hervorsah. Dadurch musste die Temperatur des heissen Quecksilbers etwas erniedrigt werden, somit entsprach seine Temperatur nicht der am Thermometer abgelesenen. Ferner musste durch die horizontale Röhre BB' immer eine theilweise Mischung des heissen und kalten Quecksilbers eintreten, deshalb kann man nicht mit Sicherheit behaupten, dass die beiden sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen in ihrer ganzen Länge genau die Temperaturen 0° und t^0 hatten, besonders da die Mitte des engen Rohres als das untere Ende der beiden Quecksilbersäulen betrachtet wurde. Ferner war der Einfluss der Capillarität auf die Stellung des Quecksilbers nicht ganz vermieden. Denn wenn auch die beiden Röhren oben gleich weit sind, so macht es doch einen Unterschied, dass in der einen das Quecksilber sehr warm, in der andern dagegen kalt war, da die Temperatur auf die Cohäsion des Quecksilbers von Einfluss ist.

Theils um diese Ungenauigkeiten zu vermeiden, theils um den Gang der Ausdehnung des Quecksilbers in kleineren Temperaturintervallen zu verfolgen, sind deshalb in neuerer Zeit noch von zwei andern Physikern Versuche über die Ausdehnung des Quecksilbers nach Methoden angestellt worden, welche auf dem gleichen Principe beruhen.

Militzer[1]) benutzte nach einem Vorschlage von Steinheil zu diesem Zwecke zwei Heberbarometer, deren offene Schenkel so weit verlängert waren, dass sie ungefähr $0^m,2$ über die geschlossenen Schenkel der Barometer hervorragten. Jedes dieser Barometer wurde in einem Cylinder von Weissblech 1^m hoch und $0^m,15$ weit vertical aufgestellt, so dass nur das Ende der offenen Schenkel eben daraus hervorragte. Der eine dieser Cylinder wurde mit Wasser gefüllt, welches durch Eis auf eine dem Gefrierpunkte nahe Temperatur gebracht war, der andere mit wärmerem Wasser, welches die Temperatur des Raumes hatte, in welchem beobachtet wurde. Die beiden Cylinder standen mit grossen Behältern in Verbindung, in welchen grosse Quantitäten des erkälteten und des warmen Wassers sich befanden. Während der ganzen Dauer der Versuche floss Wasser in die betreffenden Cylinder nach und das überschüssige Wasser durch unten an den Cylindern angebrachte Hähne ab, so dass während der ganzen Dauer der Versuche das Wasser in Bewegung und damit verhindert war, dass an den verschiedenen Stellen in ihnen die Temperatur verschieden sein konnte.

Die Temperaturbestimmungen wurden mittels passend angebrachter genau calibrirter Quecksilberthermometer gemacht.

Um die Barometerhöhen ablesen zu können, waren in beiden Cylindern an den Stellen, wo sich das obere und das untere Niveau des Quecksilbers befand, planparallele Glasplatten angebracht. Die Ablesungen geschahen mit einem in der Nähe fest aufgestellten Kathetometer.

Sowohl in dem warmen als in dem kalten Barometer mussten die in dem geschlossenen Schenkel über das Niveau des Quecksilbers in dem offenen Schenkel erhobenen Quecksilbersäulen dem gerade vorhandenen äussern Luftdrucke das Gleichgewicht halten. Auch für diese Quecksilbersäulen gilt daher die der Dulong'schen Methode zum Grunde liegende Beziehung, ihre Höhen müssen sich umgekehrt verhalten wie die Dichtigkeit des Quecksilbers in den verschiedenen Temperaturen, man kann also gerade wie aus den Beobachtungen von Dulong den Ausdehnungscoefficienten für die Temperaturdifferenz der beiden Barometer berechnen und durch Division mit der in Centigraden angegebenen Temperaturdifferenz den Ausdehnungscoefficienten für 1^0 C.

Bezeichnet α diesen Ausdehnungscoefficienten, B_t die Höhe des Barometers im kalten, B'_t im warmen Wasser, und B_0 den Barometerstand, wenn das Quecksilber die Temperatur 0^0 gehabt hätte, so muss

$$B_0 (1 + \alpha t) = B_t,\ B_0 (1 + \alpha t') = B_{t'},$$

und daraus erhält man direkt den Ausdehnungscoefficienten α

$$\alpha = \frac{B_{t'} - B_t}{B_0 (t' - t)}.$$

---

1) *Militzer*, Poggend. Ann. Bd. LXXX.

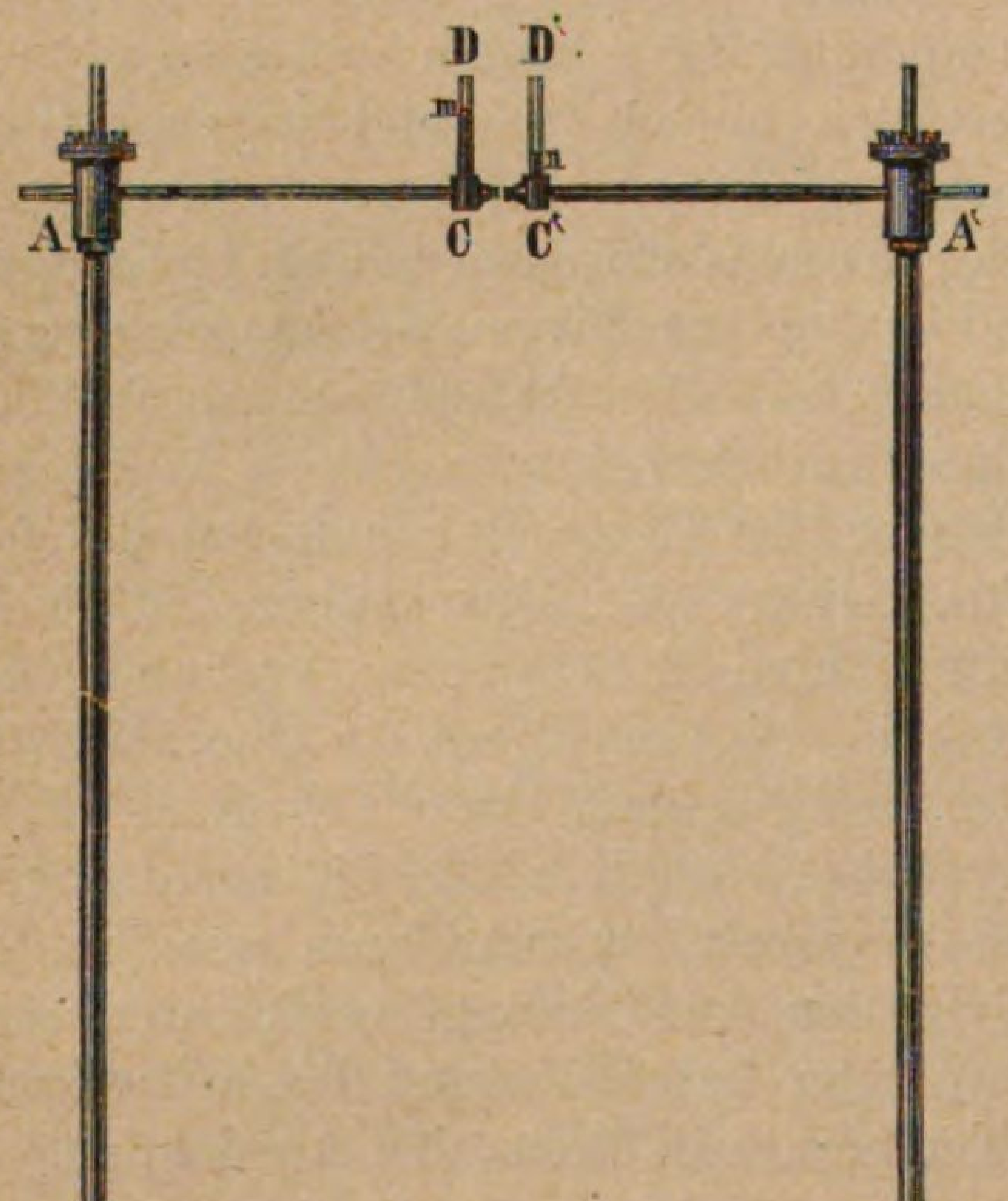
Die Temperaturdifferenz, für welche Militzer beobachtete, war $1^0,5$ C. und 22^0, er erhielt als Werth von α aus einer Reihe von 28 Versuchen

$$\alpha = \frac{1}{5745,4} = 0,00017405 \cdot$$

Alle die Mängel, welche man der Methode von Dulong vorwerfen konnte, sind bei diesem Verfahren vermieden; indess scheint die Temperaturbestimmung, oder vielmehr die Herstellung einer bestimmten constanten Temperatur nicht vollständig gelungen zu sein, denn nach den mit der grössten Vorsicht und Vollständigkeit durchgeführten Versuchen von Regnault ist der Militzer'sche Werth etwas zu klein ausgefallen.

Regnault[1]) wandte wieder die Dulong'sche Methode an, änderte sie jedoch in einer Weise ab, welche das Schema Fig. 14 verdeutlicht, und wodurch ebenfalls in sehr vollkommner Weise die Mängel des Dulong'schen Verfahrens vermieden waren. Sind AB und $A'B'$ die beiden unten durch das enge Rohr BB' communicirenden Röhren, von denen AB in einem mit Oel gefüllten Kessel, $A'B'$ in einem auf einer bestimmten Temperatur t gehaltenen Cylinder steht, so liess Regnault von dem obern Ende der Röhren zwei enge Röhren AC und $A'C'$ vollkommen horizontal ausgehen, welche in den verticalen oben offenen Glasröhren CD und $C'D'$ endigten. Die communicirenden Röhren wurden nun so weit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe bis in die Glasröhren CD und $C'D'$ hineinreichte. Durch stetiges Ueberfliessenlassen eines Wasserstrahles, welcher aus dem Cylinder kam, der das Rohr $A'B'$ enthielt, wurde nun dafür gesorgt, dass die horizontalen Röhren BB' und AC sowie $A'C'$ möglichst nahe dieselbe Temperatur hatten, als das Rohr $A'B'$. Ist dann in dem Rohre AB die Temperatur bestimmt mit dem Luftthermometer gleich T, in dem Rohre $A'B'$ dieselbe gleich t, in den horizontalen Röhren sowie in CD und $C'D'$ die Temperatur gleich t', so halten sich in diesem System communicirender Röhren das Gleichgewicht auf der einen Seite die Quecksilbersäulen mC von der Temperatur t' und die Säule AB von der Temperatur T, auf der andern Seite die Säule $C'n$ von der Temperatur t' und die in dem Rohre $A'B'$ enthaltene Quecksilbersäule von der Temperatur t. Es bedurfte also zur Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten einer genauen Messung der Länge der vier Quecksilbersäulen und besonders der Höhendifferenz mn. Welche

Fig. 14.



1) *Regnault*, Relations des expériences cet. Mém. de l'Acad. XXI.

Vorsichtsmaassregeln Regnault bei der Bestimmung dieser Längen anwandte, müssen wir hier übergehen, wir verweisen deshalb auf die Originalabhandlung. Erwähnen wollen wir nur, wie durch diese Anordnung die der Dulong'schen Methode anhaftenden Mängel vermieden waren. Zunächst sieht man, wie es bei dieser Anordnung nicht nöthig war, um die Gipfel der sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen zu vergleichen, den erhitzten Theil emporzuheben, da während der ganzen Versuchsreihen in Folge der angesetzten Röhren ACD und $A'C'D'$ dieselben sichtbar waren; die Temperatur dieser sichtbaren Theile war genau bestimmt. Ferner, da die Röhren CD und $C'D'$ gleich weit und die Temperaturen der in ihnen enthaltenen Quecksilbersäulen dieselben waren, so war der Einfluss der Capillarität ganz eliminirt. Da ferner während der Versuche keine andere Bewegung des Quecksilbers stattfand als diejenige in Folge der Ausdehnung des Quecksilbers in AB, so war auch eine Mischung des kalten und warmen Quecksilbers nicht zu befürchten.

Das Oel in dem das Rohr AB umgebenden Cylinder wurde stets durch Rühren in Bewegung gehalten, und seine Temperatur durch ein Luftthermometer, dessen Gefäss dieselbe Länge als AB hatte, bestimmt, indem man dieselbe nach einer demnächst zu erwähnenden Methode aus der absoluten Ausdehnung der Luft berechnete.

Der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers bei einer Temperaturerhöhung von 0 bis T berechnet sich nun aus den beobachteten Grössen folgendermassen. Ist H_T die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre AB bei der Temperatur T und D die Dichtigkeit des Quecksilbers bei eben dieser Temperatur, H_t die Höhe der Säule in $A'B'$ bei der Temperatur t und d die zugehörige Dichtigkeit des Quecksilbers, ferner h die Höhe der Quecksilbersäule in CD, h' in $C'D'$, t' ihre Temperatur und d' die Dichtigkeit des Quecksilbers, so ist

$$H_T . D + h . d' = H_t . d + h' . d'$$
$$H_T . D + (h - h') d' = H_t d .$$

Bezeichnen wir nun mit α den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers für 1^0 C. zwischen 0 und T und α' denjenigen des Quecksilbers zwischen 0 und t ebenso für 1^0, nehmen wir ferner an, dass derselbe zwischen 0 und t' ebenfalls gleich α' sei, was wegen der geringen Verschiedenheit von t und t' geschehen kann; ist ferner die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0^0 gleich D_0, so ist

$$D = \frac{D_0}{1 + \alpha T}; \quad d' = \frac{D_0}{1 + \alpha' t'}; \quad d = \frac{D_0}{1 + \alpha' t},$$

somit

$$H_T . \frac{1}{1 + \alpha T} + (h - h') \frac{1}{1 + \alpha' t'} = H_t \cdot \frac{1}{1 + \alpha' t},$$

und daraus

$$1 + \alpha T = \frac{H_T}{H_t \frac{1}{1 + \alpha' t} - (h - h') \frac{1}{1 + \alpha' t'}}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet man $\alpha . T$ so, dass man zunächst einen angenäherten Werth, etwa den Dulong'schen für α' annimmt. Hat man dann für eine Reihe von Temperaturen den Werth αT bestimmt, so kann

man durch Interpolation einen genauern Werth von α' berechnen; mit diesem wird dann neuerdings αT berechnet; den so erhaltenen Werth hält Regnault für vollständig genau, da der Dulong'sche Werth von α' schon nur sehr wenig von dem richtigen Werthe abweicht.

Das aus dieser Gleichung berechnete $\alpha \,.\, T$ ist die Ausdehnung des Quecksilbers bei der Temperaturerhöhung von 0 bis T. Es bedeutet daher α den Ausdehnungscoefficient für 1^0, vorausgesetzt, dass die Ausdehnung von 0 bis T der Temperatur proportional wäre. Das so berechnete α ist der mittlere Ausdehnungscoefficient für die Temperaturdifferenz 0 bis T.

Nach der beschriebenen und einer etwas abweichenden Methode hat Regnault eine grosse Anzahl von Messungen in 4 Versuchsreihen angestellt, in denen die Temperaturen T bis gegen 300^0 stiegen. Den mittlern Ausdehnungscoefficienten von 0 bis 100, welchen Dulong und Petit zu $^1/_{5550}$ = 0,00018018 angaben, fand Regnault zu 0,00018153, also um sehr wenig grösser. Zugleich aber fand Regnault, dass auch in niedern Temperaturen die Ausdehnung des Quecksilbers nicht der am Luftthermometer gemessenen Temperaturzunahme proportional ist, sondern dass schon von 0^0 die Ausdehnung des Quecksilbers rascher zunimmt. Die Volumzunahme des Quecksilbers von 0 bis T oder $\alpha \,.\, T$, fand Regnault, liess sich wiedergeben durch einen Ausdruck von der Form

$$\alpha \,.\, T = a \,.\, T + b T^2,$$

somit der mittlere Ausdehnungscoefficient α von 0 bis T durch

$$\alpha = a + b T,$$

worin

$$a = 0{,}00017905 \qquad b = 0{,}0000000252$$

$$\log a = 0{,}2529743 - 4 \qquad \log b = 0{,}4019441 - 8.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe für αT und α sind in folgender Tabelle für eine Anzahl Temperaturen zusammengestellt; ausser diesen mittlern Ausdehnungscoefficienten findet man dort in einer weitern Columne die wahren Ausdehnungscoefficienten bei den einzelnen Temperaturen T

$$\beta = a + 2 b T.$$

Dieselben geben uns, wie wir in §. 5 sahen, die Volumzunahme, wenn das Quecksilber von der Temperatur T an um 1^0 erwärmt wird, in Bruchtheilen des Volumens v_0, welches das Quecksilber bei der Temperatur 0^0 hat.

Tabelle der Ausdehnung des Quecksilbers nach Regnault.

Temperatur nach dem Luftthermometer.	Ausdehnung von 0 — T	Mittlerer Coefficient von 0 — $T = \alpha$	Wahrer Coefficient bei $T = \beta$	Temperatur aus der Ausdehnung des Quecksilbers
0	0,000000	0,00000000	0,00017905	0^0
10	0,001792	0,00017925	0,00017950	9,872
20	0,003590	0,00017951	0,00018001	19,776
30	0,005393	0,00017976	0,00018051	29,709
40	0,007201	0,00018002	0,00018102	39,668

Temperatur nach dem Luftthermometer	Ausdehnung von $0-T$	Mittlerer Coefficient von $0-T=\alpha$	Wahrer Coefficient bei $T=\beta$	Temperatur aus der Ausdehnung des Quecksilbers
50	0,009013	0,00018027	0,00018152	49,650
60	0,010831	0,00018052	0,00018203	59,665
70	0,012655	0,00018078	0,00018253	69,713
80	0,014482	0,00018102	0,00018304	79,777
90	0,016315	0,00018128	0,00018354	89,875
100	0,018153	0,00018153	0,00018405	100
140	0,025555	0,00018254	0,00018606	140,776
180	0,033039	0,00018355	0,00018808	182,003
200	0,036811	0,00018405	0,00018909	202,782
240	0,044415	0,00018506	0,00019111	244,670
280	0,052100	0,00018607	0,00019313	287,005
300	0,055973	0,00018658	0,00019413	308,340

Gegen die von Regnault gegebenen Ausdehnungsquotienten des Quecksilbers hat zunächst Recknagel hervorgehoben[1]), dass mit denselben der Gang der Quecksilberthermometer im Vergleiche zu dem Gange der Luftthermometer nicht in Uebereinstimmung sei, dass vielmehr dieser Gang für den Ausdehnungscoefficienten α eine Gleichung von der Form

$$\alpha = a + bT + cT^2$$

verlange, also zu den von Regnault aus seinen Versuchen abgeleiteten Gliedern noch mindestens ein von dem Quadrate der Temperatur abhängiges Glied. Wir werden auf diese Bemerkungen von Recknagel im §. 12 zurückkommen und am Schluss des Paragraphen die von Recknagel gegebene Tabelle der Ausdehnungscoefficienten sowie eine dieselbe darstellende Gleichung mittheilen.

Ebenso hat vor kurzem Bosscha[2]) gegen die Art, wie Regnault die Werthe der Ausdehnungscoefficienten aus seinen Versuchen ableitet, einige Einwendungen gemacht und bemerkt, dass die Regnault'sche Interpolationsformel die Versuche Regnault's nicht mit der erreichbaren Genauigkeit wiedergebe. Ganz besonders hebt Bosscha, und mit Recht, hervor, dass es unzulässig sei, auf der rechten Seite der Gleichung für $1 + aT$ zunächst für α' einen angenäherten Werth, etwa den Dulong'schen einzusetzen. Es müssen dadurch besonders diejenigen Werthe von α, welche Temperaturen T entsprechen, die der Temperatur t des kalten Quecksilbers nahe liegen, fehlerhaft werden, und dieser Fehler wird durch ein wiederholtes Rechnen in der von Regnault angegebenen Weise nicht ausgeglichen, da der Einfluss des in α' enthaltenen Fehlers auf α um so kleiner wird, je grösser $T-t$ ist, somit die durch die erste Berechnung erhaltene Curve einen der Wahrheit nicht entsprechenden Verlauf hat.

Würde bei der Versuchsanordnung von Regnault die Temperatur des Quecksilbers in den Röhren CD und $C'D'$ genau gleich sein der Temperatur des Quecksilbers in dem Rohre $A'B'_1$ so gäbe uns der Versuch direkt

1) *Recknagel*, Poggend. Ann. Bd. CXXIII.
2) *Bosscha*, Poggend. Ann. Ergänzungsband V.

das Dichtigkeitsverhältniss des warmen und kalten Quecksilbers aus der Gleichung

$$H_T \,.\, D = \{H_t - (h - h')\}\, d$$

$$\frac{d}{D} = \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha' t} = \frac{H_T}{H_t - (h - h')}.$$

Bezeichnen wir diesen durch jeden einzelnen Versuch gegebenen Quotienten mit A und nehmen an, dass der mittlere Ausdehnungsquotient α von 0^0 bis t^0 durch eine Gleichung von der Form

$$\alpha = a + bt + ct^2$$

gegeben wird, so liefert uns jeder Versuch eine Gleichung von der Form

$$A = \frac{1 + aT + bT^2 + cT^3}{1 + at + bt^2 + ct^3}$$

somit

$$A - 1 = a\,(T - At) + b\,(T^2 - At^2) + c\,(T^3 - At^3)$$

und man kann dann die Werthe a, b, c aus einer hinreichend grossen Anzahl von Versuchen mit aller Strenge berechnen, ohne irgend einen angenäherten Werth von α zum voraus annehmen zu müssen.

Die vollständige Gleichheit der Temperaturen t in dem kalten Cylinder und t' in den Röhren CD und $C'D'$ liess sich bei den Regnault'schen Versuchen indess nicht erreichen; wir müssen deshalb in unserer Gleichung für A die Höhendifferenz $h - h'$ durch jene ersetzen, welche dort vorhanden gewesen wäre, wenn das Quecksilber an Stelle der der Temperatur t' entsprechenden Dichtigkeit d' die der Temperatur t entsprechende Dichtigkeit d gehabt hätte. Diese Höhe ist

$$(h - h') \cdot \frac{d'}{d} = (h - h')\,\frac{1 + \alpha' t}{1 + \alpha_{,} t'},$$

wenn wir mit $\alpha_{,}$ den Ausdehnungscoefficienten von 0^0 bis t' bezeichnen. Damit wird

$$A = \frac{H_T}{H_t - (h - h')\,\dfrac{1 + \alpha' t}{1 + \alpha_{,} t'}} \quad \ldots \ldots (I)$$

und mit diesem Werthe von A wird die Rechnung in der oben angegebenen Weise durchgeführt. Zur Bestimmung dieses Werthes von A müssen aber α' und $\alpha_{,}$ bekannt sein. Zunächst kann man nun, da t und t' immer nur sehr wenig von einander verschieden sind, stets $\alpha' = \alpha_{,}$ setzen, und kann weiter, da $h - h'$ immer gegen H_t sehr klein ist, höchstens etwa ein Zwanzigstel, für α einen angenäherten Werth, wie den Dulong'schen, einsetzen. Der dadurch noch begangene Fehler fällt stets innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Bosscha hat auf diese Weise die Versuche von Regnault neu berechnet, hat dabei indess zur Berechnung der Ausdehnung nicht die oben angegebene Form

$$\alpha = a + bt + ct^2$$

gewählt, sondern eine andere, welche auf einer speciellen Hypothese beruht, auf der Hypothese nämlich, dass ein gegebenes Volumen Quecksilber

bei jeder Temperatur sich um denselben Bruchtheil seines Volumens ausdehnt, wenn seine Temperatur um 1^0 erhöht wird. Ist also ein Volumen Quecksilber bei 0^0 gleich V_0, so wird dasselbe bei 1^0

$$V_1 = a \,.\, V_0;$$

bei 2^0 wird dasselbe

$$V_2 = a \,.\, V_1 = a^2\, V_0$$

und bei t^0

$$V_t = a^t \,.\, V_0$$

oder setzen wir

$$a = e^{\mu}$$

$$V_t = e^{\mu t} \,.\, V_0.$$

Für μ erhält er dann mit Benutzung sämmtlicher Regnault'scher Beobachtungen den Werth

$$\mu = 0{,}00018077,$$

somit

$$V_t = V_0 \,.\, e^{\,0{,}00018077\,.\,t}$$

Die Bosscha'sche Gleichung stellt die Beobachtungen von Regnault allerdings bis zu einer bestimmten Grenze, nämlich bis zur Temperatur 257^0 vortrefflich dar, in höheren Temperaturen aber nicht, und die Abweichungen sind derart, dass sie beweisen, dass Bosscha's Formel in der That den Gang der Ausdehnung des Quecksilbers nicht wiedergeben kann, sie liefert nämlich in diesen höhern Temperaturen zu kleine Werthe, und zwar werden die Unterschiede im Allgemeinen in diesen höhern Temperaturen grösser, je höher die Temperatur steigt. Dass diese Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung in der Formel begründet sind, erkennt man sofort, wenn man den Ausdruck $e^{\mu t}$ in eine Reihe entwickelt; dieselbe wird, wie wir schon mehrfach sahen,

$$e^{\mu t} = 1 + \mu t + \frac{1}{2}\mu^2 t^2 + \frac{1}{6}\mu^3 t^3 + \ldots.$$

somit wird der Coefficient des t^3 enthaltenden Gliedes

$$\frac{1}{6}\mu^3 = 0{,}0000000000009679.$$

Dies Glied erhält deshalb bei 300^0 erst den Werth 0,000026, ist somit dort noch von verschwindendem Einfluss. In soweit ist somit Bosscha's Formel gleichbedeutend mit einer Gleichung, welche für die Ausdehnung nur bis zu dem Quadrate von t fortschreitet, von der aber schon Recknagel, wie vorhin erwähnt wurde, gezeigt hat, dass sie nicht ausreichend ist.

Ausserdem will ich bemerken, dass Bosscha's Formel auch theoretisch nicht zulässig ist, da sie mit unserm Temperaturmaass nicht vereinbar ist. Messen wir die Temperatur nach dem Luftthermometer, so ist jene Temperaturerhöhung diejenige eines Grades, welche ein bei Null Grad gegebenes Luftvolumen um den hundertsten Theil desjenigen Raumes ausdehnt, um welchen das Luftvolumen vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt sich ausdehnt. Oder, da, wie später gezeigt wird, ein bei dem Gefrierpunkt gegebenes Volumen Luft unter constantem Druck sich bei Erwärmung bis zum Siedepunkt um 0,367 seines Volumens ausdehnt, so ist ein Grad

Temperaturerhöhung jene, welche das gegebene Luftvolumen um 0,00367 des Raumes ausdehnt, den es bei 0^0 einnimmt. Füllt also die Luft bei 0^0 gerade ein Liter aus, so entspricht der jedesmaligen Volumvergrösserung um 0,00367 Liter die Temperaturerhöhung um einen Grad. Mit diesem Temperaturmaasse, welches die Temperatur durch stets gleiche Aenderungen des Volums der thermometrischen Substanz misst, ist die Annahme wohl nicht verträglich, dass bei andern Substanzen die gleichen Temperaturänderungen entsprechenden Volumänderungen geometrisch gleich seien, das heisst, dass sie immer derselbe Bruchtheil des Volums bei der Ausgangstemperatur seien.

Da der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers eine der wichtigsten physikalischen Constanten ist, habe ich dieselbe aus den Regnault'schen Beobachtungen in der von Bosscha angegebenen Weise neu berechnet. Ich habe dieser Rechnung die von Bosscha nach der Gleichung I aus den Messungen Regnaults abgeleiteten Werthe von A zu Grunde gelegt. Die sämmtlichen 135 Messungen hat Bosscha in 35 Versuche zusammengezogen, indem er die jedesmal bei nahe der gleichen Temperatur angestellten Messungen zusammenfasste. Aus diesen sämmtlichen Versuchen erhielt ich nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Constanten der Gleichung

$$\alpha = a + b \,.\, t + ct^2$$

folgende Werthe

$$log\ a = 0{,}2580814-4;\ a = 0{,}000181163$$

$$log\ b = 0{,}0627391-8;\ b = 0{,}000000011554$$

$$log\ c = 0{,}3260852-11;\ c = 0{,}000000000021187.$$

Um zu zeigen, wie genau diese Gleichung die Regnault'schen Beobachtungen wiedergibt, sind in folgender Tabelle einige Beobachtungen mit den berechneten Werthen zusammengestellt; die erste Columne gibt die Temperatur der warmen, die zweite jene der kalten Quecksilbersäule, die dritte Columne gibt die von Bosscha nach der Gleichung I berechneten Werthe von A, die vierte die nach der Gleichung

$$A = \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha \vartheta} = \frac{1 + aT + bT^2 + cT^3}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3}$$

mit den oben angegebenen Werthen von a, b, c berechneten Werthe von A. Die letzte Columne gibt die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung.

T	ϑ	A beobachtet	A berechnet	D
24,07	10,73	1,002461	1,002418	+ 0,000043
68,31	17,60	9208	9212	— 4
80,19	10,82	12642	12630	+ 12
100,52	18,14	14942	15009	— 67
122,74	10,72	20458	20466	— 8
140,12	19,54	22046	22047	— 1
159,25	19,77	25520	25551	— 31

T	ϑ	A beobachtet	A berechnet	D
176,21	10,97	1,030379	1,030350	+ 0,000029
205,57	19,23	34362	34308	+ 54
223,22	18,59	37672	37752	— 80
241,63	11,25	42634	42623	+ 11
257,87	18,71	44230	44305	— 75
281,01	11,36	50213	50166	+ 47
289,41	18,87	50298	50311	— 13
299,19	18,88	52199	52199	± 0

Die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung fallen stets innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Der Gang der Ausdehnung des Quecksilbers wird darnach nicht unmerklich anders, als ihn Regnault berechnet hat. In folgender Tabelle ist derselbe für eine Reihe Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle der Ausdehnung des Quecksilbers nach der Berechnung von Wüllner.

Temperatur nach dem Luftthermometer	Ausdehnung von $0-T$	Mittlerer Coefficient von $0-T=\alpha$	Wahrer Coefficient bei $T=\beta$	Temperatur aus der Ausdehnung des Quecksilbers
0^0	0,000000	0,00000000	0,00018116	0^0
20	0,003628	0,00018140	0,00018165	19,876
40	0,007266	0,00018166	0,00018219	39,809
60	0,010916	0,00018194	0,00018279	59,805
80	0,014581	0,00018226	0,00018353	79,883
100	0,018253	0,00018253	0,00018411	100,
140	0,025648	0,00018320	0,00018565	140,514
180	0,033108	0,00018393	0,00018738	181,383
200	0,036864	0,00018432	0,00018832	201,961
240	0,044440	0,00018517	0,00019039	243,467
280	0,052098	0,00018606	0,00019262	285,421
300	0,055961	0,00018653	0,00019381	306,583

Wie man sieht ist der mittlere Ausdehnungscoefficient nach der neuen Berechnung bis gegen 280^0 grösser als nach der Regnault'schen, während der wahre Ausdehnungscoefficient unterhalb 100^0 grösser, oberhalb 100^0 kleiner ist. Diesem Gange der Ausdehnung entspricht auch die geringere Differenz zwischen den Temperaturen des Luftthermometers und den durch die Ausdehnung des Quecksilbers gemessenen Temperaturen.

Am Schlusse von §. 12 werden wir zeigen, dass auch der Gang der Thermometer mit der neu berechneten Gleichung für die Ausdehnung des Quecksilbers in Uebereinstimmung ist.

§. 8.

Ausdehnung des Wassers. Die Ausdehnung des Wassers ist vielfach und nach verschiedenen Methoden untersucht worden, wegen der eigenthümlichen Ausdehnungsverhältnisse, welche dasselbe darbietet. Das Wasser weicht nämlich von allen übrigen Flüssigkeiten, und von den meisten festen Körpern, ja wie man bis zu den Versuchen Fizeau's annehmen musste, von allen dadurch ab, dass es sich nicht immer mit steigender Temperatur ausdehnt und mit sinkender zusammenzieht; eine gegebene Wassermenge hat bei einer bestimmten Temperatur das kleinste Volumen, und dehnt sich von da ab aus, sowohl wenn man es erwärmt, als wenn man es abkühlt. Von den Krystallen, welche ein ähnliches Verhalten zeigen, unterscheidet sich das Wasser dadurch, dass die Temperatur, bei welcher es seine grösste Dichtigkeit hat, viel höher, dass sie über 0^0 liegt. Man kann sich von dieser Eigenthümlichkeit des Wassers leicht überzeugen, wenn man eine mit einem capillaren Rohre versehene Glaskugel bei einer Temperatur von ungefähr 9^0 mit Wasser bis zur Spitze füllt, und dann die Kugel in schmelzendes Eis taucht. Man sieht dann, wie das Wasser in der capillaren Röhre zunächst sich zusammenzieht, einen tiefsten Stand erreicht, und dann in der capillaren Röhre wiederum ansteigt. Ist die Temperatur des Wassers in der Kugel gleich 0^0 geworden, so reicht das Wasser in der capillaren Röhre wieder bis zur Spitze. Die ältern Angaben über die Temperatur, bei welcher das Wasser seine grösste Dichtigkeit hat, und welche nach verschiedenen Methoden theils durch Beobachtung der Ausdehnung, theils durch direkte Bestimmung der Dichtigkeit des Wassers erhalten waren, schwanken zwischen $0^0,5$ und $4^0,5$, die besten Versuche ergaben die Temperatur zu nahe 4^0C.[1]).

Die ersten genauern Versuche über diesen Gegenstand sowie überhaupt über die Ausdehnung des Wassers zwischen 0^0 und 30^0 wurden von Hällström angestellt[2]). Seine Methode bestand darin, dass er den Gewichtsverlust einer Glaskugel in Wasser verschiedener Temperatur beobachtete, also die Gewichte genau bestimmter Volumina Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit einander verglich. Eine hohle Glaskugel von dünnen Wänden, in welche nur einiger Schrot gethan war, damit sie leicht im Wasser untersinke, wurde mit einem feinen Haare an eine hydrostatische Wage gehängt und zunächst ihr Gewicht in der Luft bestimmt. Unterhalb der Glaskugel wurde dann ein mit reinem destillirten Wasser gefüllter Kasten aufgestellt, dessen Temperatur willkürlich geändert werden konnte, und die Glaskugel in denselben herabgelassen; der Gewichtsverlust gab das Gewicht jener Wassermenge, welche an Volumen demjenigen der Kugel genau gleich war. Dieser Gewichtsverlust ändert sich mit der Temperatur des Wassers, und diese Aenderung hat zwei Ursachen, einmal die Ausdehnung der Glaskugel, und dann diejenige des Wassers, welche bewirkt, dass die Dichtigkeit des Wassers mit der Temperatur sich ändert. Um daher die letztere aus dem Versuche berechnen zu können, bedurfte es

---

1) Poggend. Bd. I. Ann. in der Abhandlung von *Hällström.*

2) *Hällström,* Poggend. Ann. Bd. I.

vorher einer genauen Bestimmung der Ausdehnung der Kugel. Zu dem Ende hatte sich Hällström eine Röhre anfertigen lassen aus derselben Glasmasse, aus welcher die Kugeln verfertigt waren und beobachtete deren Verlängerungen durch Zunahme der Temperatur nach einem dem von Roy angewandten ähnlichen Verfahren. Als linearer Ausdehnungscoefficient ergab sich für 1^0 C. bei der Temperaturerhöhung von $0 - t$

$$\alpha = 0{,}00000196 + 0{,}000000105\, t,$$

somit ist das Volumen der Kugel V_t bei der Temperatur t, wenn dasjenige bei 0^0 V_0 ist,

$$V_t = V_0 (1 + 3\alpha t) = V_0 (1 + 0{,}00000588\, t + 0{,}000000315\, t^2).$$

Kennt man nun das Gewicht P_0 des bei 0^0, und das Gewicht P_t des bei t^0 aus der Stelle gedrängten Wassers, und ist s_0 die Dichtigkeit des Wassers bei 0^0, s_t diejenige bei t^0, so ist

$$P_0 = V_0 \,.\, s_0, \qquad P_t = V_t \,.\, s_t,$$

$$\frac{P_0}{V^0} = s_0, \qquad \frac{P_t}{V_t} = s_t\,.$$

Da nun die Volumina einer gegebenen Wassermenge bei verschiedenen Temperaturen sich umgekehrt verhalten wie die Dichtigkeiten des Wassers bei eben diesen Temperaturen, so gibt uns der Quotient $\frac{s_0}{s_t}$ die Ausdehnung des Wassers von 0^0 bis t^0.

Das Gewicht des von der Kugel bei der Temperatur t aus der Stelle gedrängten Wassers liess sich durch folgende Gleichung wiedergeben

$$P_t = P_0 (1 + 0{,}000058818\, t - 0{,}0000062168\, t^2 + 0{,}00000001443\, t^3),$$

daraus ergibt sich

$$\frac{P_t}{V_t} = \frac{P_0 (1 + 0{,}000058818\, t - 0{,}0000062168\, t^2 + 0{,}00000001443\, t^3)}{V_0 (1 + 0{,}00000588\, t + 0{,}000000315\, t^2)}$$

und daraus für das Verhältniss der Dichtigkeit des Wassers bei den Temperaturen t^0 und 0^0:

$$\frac{s_t}{s_0} = 1 + 0{,}000052939\, t - 0{,}0000065322\, t^2 + 0{,}00000001445\, t^3.$$

Diese Gleichung liefert uns also die Dichtigkeit des Wassers bei t^0 zwischen 0 und 30^0, diejenige bei 0^0 als 1 gesetzt. Die grösste Dichtigkeit hat das Wasser nach diesen Versuchen bei $4^0{,}108$ C. und seine Dichtigkeit ist dort

$$s_{4,1} = 1{,}00010824.$$

Is nun v_0 das Volumen einer gegebenen Wassermenge bei 0^0 und v_t bei t^0, so ist

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{s_0}{s_t} = 1 - 0{,}000052939\, t + 0{,}0000065322\, t^2 - 0{,}00000001445\, t^3.$$

Diese Gleichung gibt uns zwischen 0^0 und 30^0 das Volumen des Wassers bei der Temperatur t, dasjenige bei der Temperatur 0^0 gleich 1 gesetzt. Darnach wird bei $4^0{,}1$

$$v_{4,1} = 0{,}9998917.$$

Ganz dasselbe Verfahren, welches Hällström anwandte, ist später von Hagen [1]) und Matthiessen [2]) benutzt worden, um die Ausdehnung des Wassers zu bestimmen, wobei Matthiessen noch die Vorsicht gebrauchte, dass er nicht eine Glaskugel in das Wasser einsenkte, sondern von der massiven Glasstange, an welcher er die Ausdehnung des Glases nach dem Verfahren von Roy bestimmt hatte, einen Keil abschnitt und dessen Gewichtsverlust im Wasser bestimmte. Matthiessen setzt das Volumen des Wassers bei 4^0 C. gleich 1, und findet dann, dass das Volumen bei t^0 sich darstellen lässt durch folgende Gleichungen

von 4^0 bis 32^0

$$V_t = 1 - 0{,}0000025300\,(t - 4) + 0{,}0000083890\,(t - 4)^2 - 0{,}00000007173\,(t - 4)^3,$$

von 32^0 bis 100^0

$$V_t = 0{,}999695 + 0{,}0000054724\,t^2 - 0{,}000000011260\,t^3.$$

Wir werden die hiernach berechneten Volumina mit den von andern Experimentatoren erhaltenen nachher in einer Tabelle zusammenstellen.

Die Methode von Hällström, obwohl theoretisch durchaus einwurfsfrei, lässt bei der praktischen Ausführung doch zwei Bedenken zu, die es fraglich erscheinen lassen, ob mit derselben die äusserste Genauigkeit erreichbar ist. Denn zunächst ist die Beweglichkeit des in das Wasser eingetauchten Körpers durch die Reibung im Wasser einigermassen gehemmt, so dass die Wage die kleinsten Gewichtsdifferenzen nicht mehr argeben kann. Um die dadurch entstehende Ungenauigkeit in den Wägungen auszugleichen, muss man den eintauchenden Glaskörper ziemlich gross nehmen, so dass gegenüber der ganzen Menge des verdrängten Wassers diese Ungenauigkeit der Gewichtsbestimmung verschwindend klein ist. Dann aber kann man die Temperatur des verdrängten Wassers nicht mit der vollsten Genauigkeit bestimmen. Denn das Wasser, in welches der Körper eintaucht, darf nicht mit einer Rührvorrichtung bewegt werden, da die dann eintretenden Strömungen jede Wägung unmöglich machen. In dem ruhig stehenden Wasser ist es aber kaum zu vermeiden, dass die verschiedenen Schichten des Wassers eine etwas verschiedene Temperatur haben. Das Thermometer, welches man stets so aufstellt, dass sein Gefäss der Mitte des Körpers möglichst nahe ist, gibt dann aber nur die Temperatur der bestimmten Schicht an, in der das Gefäss sich befindet.

Unzweifelhaft sind deshalb die Methoden vorzuziehen, welche die Ausdehnung des Wassers aus der scheinbaren Ausdehnung in Gefässen, sei es durch Wägung, sei es in Dilatometern bestimmen. Diese Methoden sind deshalb von sämmtlichen andern Experimentatoren zur Bestimmung der Ausdehnung des Wassers benutzt worden, da für das Wasser, wie für alle die Gefässwände benetzenden Flüssigkeiten, eine der für das Quecksilber von Dulong und Regnault angewandten ähnliche Methode nicht anwendbar

1) *Hagen*, Abhandlungen der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1855.

2) *Matthiessen*, Poggend. Ann. Bd. CXXVIII.

ist. Despretz[1]), Muncke[2]), Isidor Pierre[3]), Kopp[4]), Plücker und Geissler[5]), Jolly[6]) sowie Rosetti[7]) benutzten die dilatometrische Methode, Henrici[8]) die Methode durch Wägung des Wassers in Pyknometern.

Pierre hat aus seinen Beobachtungen keinen Ausdruck für den Ausdehnungscoefficienten des Wassers abgeleitet, und wie Frankenheim später gezeigt hat[9]), lassen sich die Beobachtungen Pierre's trotz ihrer nahen Uebereinstimmung selbst für nahe gleiche Temperaturintervalle nicht durch eine Gleichung darstellen.

Mit der musterhaftesten Sorgfalt sind die Versuche von Kopp angestellt. Wegen der vielfachen Vorsichtsmassregeln, welche er bei der Bestimmung der Volumverhältnisse seiner Dilatometer, bei derjenigen der Temperatur sowie bei den Beobachtungen anwandte, müssen wir auf das Original verweisen, in welchem alle Einzelheiten auf das genaueste beschrieben sind. Kopp findet, dass die Ausdehnung des Wassers von 0^0 bis 100^0 sich nicht durch eine Gleichung darstellen lässt, sondern dass es 4 Gleichungen bedarf, um das Volumen einer Wassermenge in den verschiedenen Temperaturen darzustellen. Setzt man das Volumen des Wassers bei der Temperatur 0^0 gleich 1, so ist es zwischen 0^0 und 25^0 bei der Temperatur t

$$v_t = 1 - 0{,}000061045\, t + 0{,}0000077183\, t^2 - 0{,}00000003734\, t^3.$$

Das Maximum der Dichte oder das kleinste Volum findet Kopp hiernach bei

$$t = 4^0{,}08\,,$$

also fast identisch bei derselben Temperatur wie Hällström, der es bei $4^0{,}108$, also um 0,028 höher fand. Der Unterschied fällt innerhalb der Beobachtungsfehler. Kopp erhält

$$s_{4,1} = 1{,}000139,\ v_{4,1} = 0{,}999861.$$

Zwischen 25^0 und 50^0 wird das Volumen v^t

$$v_t = 1 - 0{,}000065415\, t + 0{,}00^00077587\, t^2 - 0{,}000000035408\, t^3,$$

zwischen 50^0 und 75^0

$$v_t = 1 + 0{,}00005916\, t + 0{,}0000031849\, t^2 + 0{,}0000000072848\, t^3$$

und schliesslich zwischen 75^0 und 100^0

$$v_t = 1 + 0{,}00008645\, t + 0{,}0000031892\, t^2 + 0{,}0000000024487\, t^3.$$

Henrici leitet aus seinen Versuchen zwischen 28^0 und 100^0 drei Formeln

---

1) *Despretz*, Annales de chim. et de phys. T. LXX.
2) *Muncke*, Gehler's Phys. Wörterbuch. II. Aufl. Bd. II. Art. Dichtigkeit. Bd. X. 1. Art. Wärme, Ausdehnung p. 912.
3) *Pierre*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.
4) *Kopp*, Poggend. Ann. Bd. LXXII. Liebig's Ann. Bd. XCIII.
5) *Plücker* und *Geissler*, Poggend. Ann. Bd. LXXXVI.
6) *Jolly*, Monatsber. der Münchener Akademie 1864. p. 141.
7) *Rosetti*, Atti dell'Instituto Veneto vol. XII. und vol. XIII. Poggend. Ann. Ergänzungsband V.
8) *Henrici* in der Abhandlung von Jolly a. a. O.
9) *Frankenheim*, Poggend. Ann. Bd. LXXXVI.

ab, die erste von 28° bis 50°, die zweite von 50° bis 80°, die dritte von 80° bis 100°. Die Gleichungen sind zwischen 28° und 50°

$$v_t = 1 + 0{,}00006659\, t - 0{,}000002277\, t^2 + 0{,}000000021264\, t^3 - 0{,}0000000019644\, t^4,$$

zwischen 50° und 80°

$$v_t = 1 - 0{,}00030419\, t + 0{,}0000194546\, t^2 - 0{,}00000022645\, t^3 + 0{,}00000000108731\, t^4,$$

zwischen 80° und 100°

$$v_t = 1 - 0{,}00006468\, t + 0{,}0000067561\, t^2 - 0{,}000000017994\, t^3.$$

Jolly hat seine Beobachtungen in einer Tabelle zusammengestellt, wir theilen dieselbe bis 40° von Grad zu Grad, über 40° von 5° zu 5° mit; dieselbe ist jedoch so umgerechnet, dass das Volumen des Wassers bei 4° gleich 1 gesetzt ist, so dass also die folgenden Zahlen das Volumen von 1 Gramm Wasser in Cubikcentimetern bei den verschiedenen Temperaturen gibt.

Wasservolumina nach Jolly.

Temperatur	Volumen des Wassers	Temperatur	Volumen des Wassers	Temperatur	Volumen des Wassers
0° C.	1,000126	18° C.	1,001336	36° C.	1,006177
1	1,000098	19	1,001525	37	1,006532
2	1,000038	20	1,001732	38	1,006902
3	1,000010	21	1,001936	39	1,007259
4	1,000000	22	1,002152	40	1,007627
5	1,000006	23	1,002380	45	1,009641
6	1,000029	24	1,002613	50	1,011877
7	1,000059	25	1,002856	55	1,014320
8	1,000109	26	1,003096	60	1,016954
9	1,000148	27	1,003355	65	1,019752
10	1,000257	28	1,003639	70	1,022384
11	1,000336	29	1,003929	75	1,025770
12	1,000449	30	1,004234	80	1,029003
13	1,000557	31	1,004539	85	1,032346
14	1,000696	32	1,004855	90	1,035829
15	1,000847	33	1,005179	95	1,039483
16	1,001015	34	1,005503	100	1,043116
17	1,001156	35	1,005823		

Um beurtheilen zu können, wie weit die von den verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Zahlen von einander abweichen, sind in folgender Tabelle die von Kopp, Jolly, Pierre, Hagen und Matthiessen für die Wasservolume gefundenen Werthe zusammengestellt; die Werthe von Pierre sind aus der von Frankenheim nach den Pierre'schen Versuchen berechneten Tabelle entnommen, um jedesmal für die vollen Grade die entsprechenden Werthe zu haben.

Zusammenstellung der von den verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Werthe der Wasservolume.

Temperatur	Volume des Wassers nach				
	Kopp	Jolly	Pierre	Hagen	Matthiessen
0^0 C.	1,000123	1,000126	1,000118	1,000127	—
10	1,000247	1,000257	1,000271	1,000269	1,000271
20	1,001690	1,001732	1,001717	1,001721	1,001814
30	1,004187	1,004234	1,004195	1,004250	1,004345
40	1,007654	1,007627	1,007636	1,007711	1,007730
50	1,011890	1,011877	1,011939	1,011994	1,011963
60	1,016715	1,016954	1,017243	1,017009	1,016964
70	1,022371	1,022384	1,023064	1,022675	1,022648
80	1,028707	1,029003	1,029486	1,028932	1,028953
90	1,035524	1,035829	1,036421	1,035715	1,035813
100	1,043114	1,043116	1,043777	1,042969	1,043150

Sieht man von den Pierre'schen Zahlen, welche in höhern Temperaturen entschieden zu gross sind, ab, so stimmen die Zahlen der andern Beobachter im Allgemeinen bis auf 4 Decimalstellen überein. Die Zahlen von Jolly liegen ungefähr in der Mitte, die von Hagen und Matthiessen sind etwas grösser, die von Kopp etwas kleiner.

Rosetti[1]) hat aus seinen, von denen Jolly's nur wenig abweichenden Versuchen, und denen der übrigen Experimentatoren eine Tabelle berechnet für die Volume und Dichtigkeit des Wassers, auf jene bei 4^0 als Einheit bezogen; dieselbe gibt die mittlern der von den verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Werthe, somit, wenn wir den verschiedenen Beobachtungen gleiches Gewicht beilegen, die wahrscheinlich richtigsten Werthe. Da man die Ausdehnung des Wassers vielfach benutzt, um Volumen und Ausdehnungscoefficienten grösserer Gefässe zu bestimmen, möge die Rosetti'sche Tabelle hier Platz finden.

Tabelle der Dichtigkeiten und Volume des Wassers nach Rosetti.

t	Dichte d	Volumen v	t	Dichte d	Volumen v
0	0,999871	1,000092	9	0,999824	1,000176
1	0,999928	1,000072	10	0,999777	1,000253
2	0,999969	1,000031	11	0,999655	1,000345
3	0,999991	1,000009	12	0,999549	1,000451
4	1,000000	1,000000	13	0,999430	1,000570
5	0,999990	1,000010	14	0,999299	1,000701
6	0,999970	1,000030	15	0,999160	1,000841
7	0,999933	1,000067	16	0,999002	1,000999
8	0,999886	1,000114	17	0,998841	1,001160

1) *Rosetti* a. a. O. Poggend. Ann. Erg. V.

t	Dichte d	Volumen v	t	Dichte d	Volumen v
18	0,998654	1,001348	40	0,99235	1,00770
19	0,998460	1,001542	41	0,99197	1,00809
20	0,998259	1,001744	42	0,99158	1,00849
21	0,998047	1,001957	43	0,99118	1,00889
22	0,997828	1,002177	44	0,99078	1,00929
23	0,997601	1,002405	45	0,99037	1,00971
24	0,997367	1,002641	46	0,98996	1,01014
25	0,997120	1,002888	47	0,98954	1,01057
26	0,996866	1,003144	48	0,98910	1,01101
27	0,996603	1,003408	49	0,98865	1,01148
28	0,996331	1,003682	50	0,98819	1,01195
29	0,996051	1,003965	55	0,98581	1,01439
30	0,995765	1,004253	60	0,98338	1,01691
31	0,99547	1,00455	65	0,98074	1,01964
32	0,99517	1,00486	70	0,97794	1,02256
33	0,99485	1,00518	75	0,97498	1,02566
34	0,99452	1,00551	80	0,97194	1,02887
35	0,99418	1,00586	85	0,96879	1,03221
36	0,99383	1,00621	90	0,96556	1,03567
37	0,99347	1,00657	95	0,96219	1,03931
38	0,99310	1,00694	100	0,95886	1,04312
39	0,99273	1,00732			

Die Ausdehnung des Wassers unterhalb 4° hat nicht bei 0° ihre Grenze, sondern sie dauert, wenn man das Wasser durch gewisse später zu besprechende Vorsichtsmassregeln flüssig erhält, auch unterhalb des Gefrierpunktes fort. Nachdem schon früher Despretz[1]) und Pierre[2]) die Ausdehnung des Wassers unterhalb 0° beobachtet, hat vor kurzem Weidner[3]) in mehrern sehr genauen Versuchsreihen die Ausdehnung des Wassers bis — 10° verfolgt; in nachfolgender Tabelle sind die von den drei Beobachtern erhaltenen Zahlen zusammengestellt.

Temperatur	Wasservolum nach		
	Weidner	Despretz	Pierre
+ 4° C.	1,0000000	1,0000000	1,0000000
3	1,0000136	1,0000083	1,0000055
2	1,0000394	1,0000331	1,0000267
1	1,0000798	1,0000730	1,0000631
0	1,0001360	1,0001269	1,0001183

1) *Despretz*, Poggend. Ann. Bd. LXII.
2) *Pierre*, nach der Berechnung von Frankenheim Poggend Ann. Bd. LXXXVI.
3) *Weidner*, Poggend. Ann. Bd. CXXIX.

Temperatur	Wasservolum nach		
	Weidner	Despretz	Pierre
— 1	1,0002090	1,0002138	1,0002145
2	1,0003010	1,0003077	1,0003172
3	1,0004140	1,0004222	1,0004300
4	1,0005490	1,0005619	1,0005565
5	1,0007080	1,0006987	1,0007002
6	1,0008910	1,0009184	1,0008648
7	1,0011010	1,0011354	1,0010538
8	1,0013487	1,0013734	1,0012709
9	1,0016070	1,0016310	1,0015196
10	1,0019070		1,0018034

Wie man sieht, ist die Ausdehnung des Wassers beim Abkühlen eine recht beträchtliche, so dass bei — 9° C. das Volumen ungefähr gleich dem bei + 20° ist.

Hirn hat die Ausdehnung des Wassers bis zur Temperatur 200° verfolgt[1]), die angewandte Methode war die dilatometrische, jedoch mit solchen Modificationen, wie sie die hohe Temperatur und die Nothwendigkeit, das Wasser am Sieden zu verhindern, nothwendig machte. Wir beschreiben den Apparat etwas genauer, da ihn Hirn in derselben Form auch zu den später zu besprechenden Versuchen über die specifische Wärme der Flüssigkeiten in hohen Temperaturen benutzte.

Das Gefäss, in welchem das Wasser, dessen Ausdehnung untersucht werden sollte, erhitzt wurde, war ein Kupfercylinder *RR* Fig. 15 von 7,9254 Liter Inhalt, dessen obere Oeffnung durch den hohlen Pfropfen *bbbb* von Kupfer fest verschlossen werden konnte. Die von diesem Pfropfen in den Cylinder bis nahe auf den Boden desselben hinabreichende unten geschlossene Röhre diente, wie die Figur zeigt, zur Aufnahme des Thermometers. Die Röhre wurde deshalb mit Quecksilber gefüllt, in welches das Thermometer eingesenkt wurde. Da das Quecksilber die Temperatur des umgebenden Wassers annimmt, so gibt das in dasselbe eintauchende Thermometer die Temperatur des Wassers an.

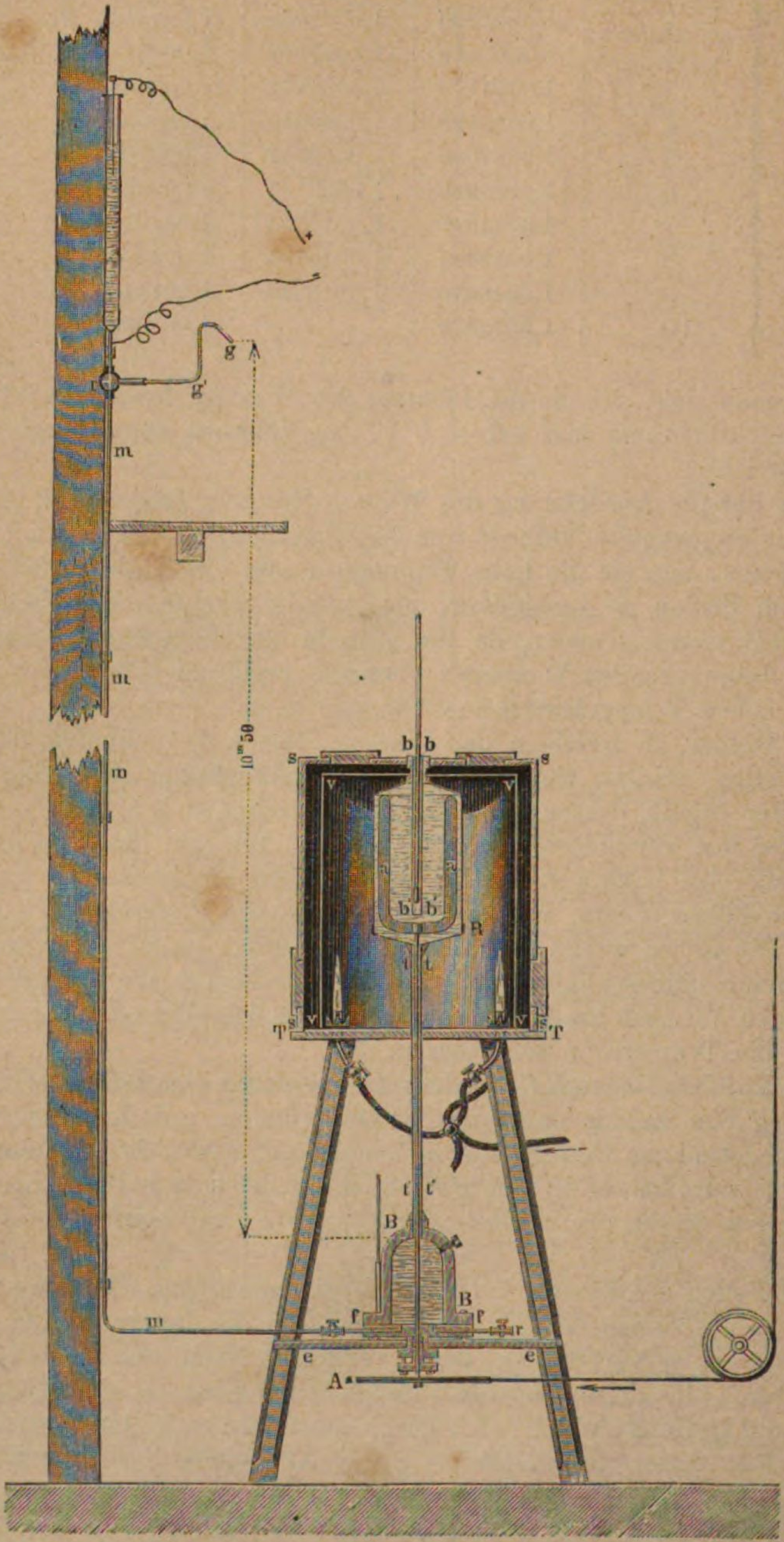
Der Kupfercylinder *RR* wurde getragen durch eine Röhre *tt′t′*, welche gleichzeitig den innern Raum des Kupfercylinders mit dem innern Raum des schmiedeeisernen Kessels *BB* in Verbindung setzte, dessen Inhalt gleich zwei Liter war. Dieser Kessel *BB* stand auf der untern Platte des Tisches *TTee*, durch dessen obere Platte die Röhre *tt′t′* mit sanfter Reibung hindurchging.

Der Boden des Kessels hatte drei Durchbohrungen, die eine setzte das Innere des Kessels mit dem Hahne *r*, die andere das Innere mit der eisernen Röhre *mmmm* in Verbindung, deren verticaler Theil eine Höhe von $10^{m},5$ hatte. Durch die dritte centrale Durchbohrung ging in einer Stopfbüchse die Axe der Rolle *A*, welche sich durch die Röhre *tt′t′* bis in den Kupfercylinder *RR* fortsetzte. Dort trug die Axe einen U-förmigen Rührer,

1) *Hirn*, Ann. de chim. et de phys. 4 Sér. T. X.

welcher, wenn die Rolle gedreht wurde, das Wasser in lebhafte Bewegung versetzte.

Fig. 15.



Das obere Ende des Rohres *mm* war mit einem ┬-förmig durchbohrten Hahne verschlossen, durch welchen bei der richtigen Stellung des Hahnes das Innere der Röhre *mm* mit dem gebogenen und bei *g* nach unten offenen Rohre *g' g* in Verbindung stand.

Ausserdem war auf *mm* als Verlängerung ein 1^m langes, $0^m,025$ weites Glasrohr gesetzt, welches mit einer Theilung versehen war, welche den innern Raum in Cubikcentimeter theilte, und mit welchem bei einer andern Stellung des Hahnes *r'* der innere Raum des Rohres *mm* in Verbindung stand. Dieses Glasrohr wurde bei den Versuchen über specifische Wärme gebraucht.

Zu den Ausdehnungsversuchen wurde zunächst der ganze Apparat getrocknet, dann der Stopfen *bbb' b'* abgeschraubt und an den Hahn *r* ein $0^m,5$ langes oben mit einem Trichter versehenes Rohr angesetzt. Durch dieses wurde zunächst der Kessel *BB* ganz mit Quecksilber gefüllt, und noch so viel Quecksilber zugegossen, bis es in dem Rohre *tt* ebenfalls nahe $0^m,5$ über dem Boden des Kessels stand. Dann wurde der Hahn *r* geschlossen und der Kupfercylinder mit vorsichtig luftfrei gekochtem Wasser angefüllt, bis das Wasser oben aus der Oeffnung hervortrat; sodann wurde der Stopfen auf den Kupfercylinder aufgeschraubt, wobei vorzüglich darauf geachtet wurde, dass keine Luftblase in dem Cylinder blieb, und das Rohr *mm* durch die Glasröhre mit Quecksilber gefüllt, worauf, wenn die Temperatur des ganzen Apparates eine constante geworden war, der Hahn *r'* so gestellt wurde, dass *mm* mit dem Ausflussrohre *g' g* in Verbindung stand. Schliesslich wurde der Kupfercylinder mit einem doppelten Mantel umgeben, einem innern Mantel *vv* von Blech, und einem äussern von Holz, zwischen denen ein Zwischenraum von 5 Cent. war. Durch die Deckel dieser Mäntel ragte das Thermometer hervor und ausserdem hatten dieselben zwei Oeffnungen, durch welche die Verbrennungsgase der 4 Gasflammen abziehen konnten, durch welche der Kupfercylinder und der ganze innere Raum des Mantels *vv* erwärmt wurde.

Wenn nun von einer bestimmten Temperatur t_0 an der Apparat auf eine höhere Temperatur t_1 erwärmt wurde, so dehnte sich das Wasser aus und drückte auf das in dem Rohre *tt* und dem Kessel *BB* enthaltene Quecksilber; in Folge dessen wurde das Quecksilber in das Rohr *gg'* getrieben und floss durch *g* aus, so lange die Temperatur des Wassers stieg. War die Temperatur constant geworden, so hörte das Ausfliessen auf, und das Volumen des ausgeflossenen Quecksilbers war gleich der Volumvergrösserung des erwärmten Wassers, während die Temperatur von t_0 auf t_1 gestiegen war. Wie man daraus die Ausdehnung der Flüssigkeit ableiten kann, ergibt sich folgendermassen. Ist v_0 das Volumen des Kupfercylinders bei der Temperatur t_0 und s_0 die Dichtigkeit der Flüssigkeit im Cylinder bei derselben Temperatur, so ist $v_0\ s_0$ das Gewicht der bei $t_0{}^0$ in dem Cylinder enthaltenen Flüssigkeit. Bedeuten v_1 und s_1 dasselbe bei der höheren Temperatur t_1, so ist $v_1\ s_1$ das Gewicht der bei dieser Temperatur noch im Cylinder vorhandenen Flüssigkeit. Die Differenz

$$v_0\, s_0 - v_1\, s_1$$

ist bei dem Erwärmen in den Kessel *BB* hinabgestiegen und hat dort das bei *g* ausgeflossene Quecksilber verdrängt. Ist das Gewicht des aus-

geflossenen Metalls gleich p und τ die Temperatur desselben im Kessel BB, so ist das Volumen des Quecksilbers, an dessen Stelle Wasser getreten ist,

$$\frac{p\,.\,(1+\alpha\tau)}{\delta},$$

wenn α den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers und δ dessen Dichtigkeit bei 0^0 bedeutet. Das Wasser hat beim Hinabsteigen in das untere Gefäss sofort die Temperatur τ des in demselben vorhandenen Quecksilbers, die durch ein eigenes an BB angebrachtes Thermometer gemessen wurde, angenommen. Nennen wir deshalb die Dichtigkeit des Wassers bei τ^0 s_τ, so ist

$$\frac{p\,(1+\alpha\tau)}{\delta}\cdot s_\tau$$

das Gewicht des verdrängten Wassers, und darnach

$$v_0\,s_0 - v_1\,s_1 = \frac{p\,(1+\alpha\tau)}{\delta}\cdot s_\tau \;.\;.\;.\;.\; (A).$$

Setzen wir nun t_0 als 0^0 voraus und bezeichnen den Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit von 0 bis t_1 mit a_{t_1}, von 0 bis τ mit a_τ, so ist

$$s_1 = \frac{s_0}{1+a_{t_1}},\quad s_\tau = \frac{s_0}{1+a_\tau}$$

und daraus

$$v_0 - \frac{v_1}{1+a_{t_1}} = \frac{p\,(1+\alpha\tau)}{\delta}\cdot\frac{1}{1+a_\tau}$$

und setzen wir den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Kupfers k

$$v_0\left(1-\frac{1+kt_1}{1+a_{t_1}}\right) = \frac{p\,(1+\alpha\tau)}{\delta}\cdot\frac{1}{a_\tau}\;.\;.\;.\;(B).$$

Ausser p muss man demnach noch v_0, k und a_τ kennen, um a_{t_1} zu erhalten. v_0 wurde von Hirn direkt bestimmt, indem er bei einer Temperatur von $25^0,6$ den mit Wasser gefüllten Cylinder abwog und aus den von den früheren Beobachtern gelieferten Zahlen für das Volumen des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 zunächst das Volumen des Gefässes bei $25^0,6$ berechnete. Mit dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Kupfers wurde daraus das Volumen v_0 berechnet. Für a_τ wurde, da die Temperatur des Kessels BB stets nahe 30^0 war, ebenfalls der sich aus den früheren Ausdehnungsbeobachtungen ergebende Werth genommen. Durch einen direkten Versuch controlirte Hirn ausserdem den angenommenen Werth von k, indem er den mit Wasser gefüllten Apparat von $22^0,74$ bis $101^0,78$ erwärmte und das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers bestimmte. Indem er die Dichtigkeit des Wassers bei diesen Temperaturen aus den Tabellen von Despretz nahm, hatte er nur die Gleichung (A), in der v_0 durch das mit dem angenommenen Werthe von k berechnete $v_{22,74}$ ersetzt wurde, nach v_t aufzulösen. Er fand so für k den Werth 0,00005024, während er zur Berechnung von v_0 für $k = 0{,}000051$ gesetzt hatte.

Hirn beobachtete in dieser Weise die Ausdehnung des Wassers von 101^0 bis 182^0, indem er bei acht verschiedenen Temperaturen die bei einer Erwärmung von 101^0 an ausgeflossenen Quecksilbermengen bestimmte. In-

dem er zu den beobachteten Mengen dann jene addirte, welche nach den Despretz'schen Zahlen bei einer Erwärmung von 4^0 bis 101^0 ausgeflossen sein würde, hatte er alle Grössen, um die Ausdehnung des Wassers zu bestimmen. Es zeigte sich dann, dass zwischen 100^0 und 200^0 sich das Volumen des Wassers bezogen auf dasselbe bei 0^0 als 1 sehr genau wiedergeben liess durch eine Gleichung von der Form

$$v = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4,$$

worin waren

$$a = 0{,}00010867875; \quad b = 0{,}0000030073653;$$
$$c = 0{,}000000028730422; \quad d = -\,0{,}000000000006645703.$$

Für die Volumina des Wassers gibt Hirn folgende Zahlen

200^0	1,15899	140^0	1,07949
180^0	1,12678	120^0	1,05992
160^0	1,10149	100^0	1,04315

Es ist dabei zu beachten, dass bei allen Versuchen das Wasser unter dem Drucke von $10^m{,}5$ Quecksilber vermehrt um den Barometerstand sich befand, dass also die Ausdehnung unter einem viel höhern Drucke beobachtet ist als diejenige, welche den früheren Zahlen entsprach. Dass der Einfluss dieses Druckes indess verschwindend klein ist, ergibt sich aus dem zur Controle des Ausdehnungscoefficienten des Kupfers angestellten Versuch.

§. 9.

Ausdehnung anderer Flüssigkeiten. Despretz, Pierre, Kopp und Hirn haben ihre Versuche über die Ausdehnung auf eine ganze Reihe von Flüssigkeiten ausgedehnt, Despretz[1]) besonders hat Salzlösungen und wasserhaltigen Alkohol genauer untersucht. Für alle diese Flüssigkeiten, deren Hauptbestandtheil Wasser ist, findet er ebenfalls ein Maximum der Dichtigkeit, aber bei niedrigerer Temperatur, und zwar gibt er an, dass die Vertiefung der Temperatur der stärksten Zusammenziehung nahezu proportional sei der Menge des fremden dem Wasser hinzugefügten Stoffes. Um ein Beispiel anzuführen erwähnen wir, dass eine Lösung von 7,4 Gewichtstheilen Alkohol in 100 Wasser das Maximum der Dichtigkeit bei $2^0{,}3$; eine Lösung von 1,25 Theilen Kochsalz und 100 Wasser das Dichtigkeitsmaximum bei 1,2, also um $2^0{,}8$ tiefer hat als reines Wasser; löst man die doppelte Menge Salz in derselben Wassermenge, so wird die Temperatur des Dichtigkeitsmaximum wieder $2^0{,}8$ tiefer, sie wird 1,6—1,7 Grad unter 0.

Keine der vielen andern Flüssigkeiten, welche Kopp und Pierre untersucht haben, zeigt ein ähnliches Verhalten, alle dehnen sich in den untersuchten Temperaturintervallen beim Erwärmen stetig aus. Nach den Untersuchungen sowohl von Kopp[2]) und Pierre[3]), welche die Ausdehnung der

1) *Despretz*, Annales de chim. et de phys. T. LXX.

2) *Kopp*, Poggend. Ann. Bd. LXXII. Liebig's Ann. Bd. XCIII, XCIV, XCV, XCVIII.

3) *Pierre*, Annales de chim. et de phys. 3. Sér. T. XV, XIX, XX, XXI, XXXI, XXXIII.

verschiedenen Flüssigkeiten bis in die Nähe ihrer Siedepunkte beobachteten, als nach den Versuchen von Hirn[1]), welcher in der im vorigen Paragraphen besprochenen Weise die Ausdehnung einer Anzahl Flüssigkeiten in weit höhere Temperaturen verfolgte, lässt sich das Volum der Flüssigkeiten durch eine Gleichung von der Form

$$v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4)$$

darstellen, in welcher bis zum Siedepunkte der Flüssigkeiten d im Allgemeinen gleich Null gesetzt werden kann, so dass bis dahin eine Gleichung mit drei von der Temperatur abhängigen Gliedern ausreicht. In nachfolgender Tabelle sind die meisten der Ausdehnungscoefficienten, welche oben genannte Experimentatoren bestimmt haben, zusammengestellt, ausserdem ist hier sofort die Dichtigkeit der Flüssigkeiten angegeben. Die Reihenfolge ist alphabetisch.

Tabelle der Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeiten

$$v_t = (1 + at + bt^2 + ct^3) \,.\, v_0.$$

Namen der Flüssigkeiten	Dichte bei 0°	a	b	c	Beobachter
Aceton	0,81440	0,00134810	0,0000026090	0,0000000115592	Kopp
Acetylchlorid	1,1305	0,001315	0,0000033706	—	"
Aethylalkohol	0,80950	0,00104139	0,0000007836	0,00000017618	"
Aethyläther	0,73658	0,00148026	0,00000350316	0,00000027007	"
Aethyl, ameisensaures	0,94474	0,00136446	0,00000013538	0,000000039248	"
" benzoesaures	1,0657	0,00093094	0,00000006343	0,0000000049928	"
" bersteinsaur.	1,0718	0,0010088	0,00000033282	0,000000005170	"
" buttersaures	0,90412	0,00117817	0,0000013093	0,000000009560	"
" essigsaures	0,91046	0,0012738	0,0000021914	0,000000011797	"
" kohlensaures	0,9998	0,0011711	0,00000052596	0,000000009852	"
" oxalsaures	1,1016	0,0010688	0,0000008417	0,000000004725	"
" propionsaures	0,9231	0,0012860	0,00000051386	0,000000017305	"
" salpertersaur.	1,1322	0,0011290	0,0000047915	0,000000018413	"
" zimmtsaures	1,0656	0,0008109	0,00000064016	0,000000001437	"
Aethylbromid	1,4733	0,001337627	0,00000150134	0,000000016900	Pierre
Aethylchlorid	0,9214	0,00157458	0,0000028136	0,000000015698	"
Aethyljodid	1,9754	0,00114225	0,0000019638	0,000000006206	"
Aethylsulfid	0,8367	0,00119642	0,0000018065	0,000000007882	"
Aldehyd	0,80092	0,0015464	0,0000069745	—	Kopp
Ameisensäure	1,2227	0,00099269	0,00000062514	0,000000005965	"
Amylalkohol	0,8248	0,000972	0,0000008565	0,000000020218	"
Amyl, benzoesaures	1,0039	0,00082495	0,00000073035	0,000000001283	"
" essigsaures	0,8837	0,0011501	0,00000009046	0,000000013015	"
" valeriansaures	0,8793	0,0010317	0,00000008325	0,000000007689	"
Amylbromid	1,1657	0,001023212	0,0000019008	0,000000001975	Pierre
Amylchlorid	0,8958	0,001171549	0,0000005007	0,000000013537	"
Amyljodid	1,4676	0,0009650	0,0000012314	0,000000002411	Kopp
Amylmercaptan	0,8548	0,0010325	0,0000017259	0,000000001531	"
Anilin	1,0361	0,0008173	0,00000091900	0,000000000627	"
Benzoealkohol	1,0628	0,0007873	0,00000051299	0,000000002725	"
Benzol	0,89911	0,00117626	0,00000127755	0,000000008065	"
Benzoylchlorid	1,2324	0,00085893	0,00000044219	0,000000002714	"
Bittermandelöl	1,0636	0,0009402	0,00000082045	0,000000008060	"
Brom	3,1872	0,00103818	0,0000017114	0,000000005447	Pierre

1) *Hirn*, Annales de chim. et de phys. 4. Sér. T. X.

Namen der Flüssigkeiten	Dichte bei 0°	*a*	*b*	*c*	Beobachter
Buttersäure	0,98862	0,0010461	0,0000005624	0,000000005420	Kopp
Butyl	0,7135	0,0012125	0,00000027930	0,000000016297	"
Chloral	1,5183	0,0009545	0,0000022139	0,000000056392	"
Chlorkohlenstoff	1,6490	0,0008965	0,0000020366	0,000000007483	Pierre
Zweif. Chlorkohlenst.	1,6298	0,0011838	0,0000008988	0,000000013490	"
Cloroform	1,5252	0,001107146	0,0000046647	0,000000017432	"
Clorschwefel	1,7055	0,0009591	0,00000003818	0,000000007318	Kopp
Cuminol	0,9832	0,0008415	0,0000002222	0,000000003484	"
Cymol	0,8778	0,0009406	0,0000003808	0,000000004866	"
Essigsäure	1,0969	0,00105307	0,0000018389	0,000000000791	"
Methylalkohol	0,8142	0,0011342	0,0000013635	0,000000008741	"
Methyl, ameisensaur.	0,9984	0,0014055	0,0000017131	0,000000045947	"
„ benzoesaures	1,1026	0,0008939	0,0000008529	0,000000002593	"
„ buttersaures	0,92098	0,00119565	0,0000018103	0,000000009829	"
„ essigsaures	0,9562	0,0012779	0,0000039471	0,000000003639	"
„ salicylsaures	1,1969	0,0008436	0,0000004008	0,000000002550	"
„ valeriansaur.	0,9015	0,00112115	0,0000017044	0,000000005862	"
Methylbromid	1,6644	0,00141520	0,0000033153	0,000000113809	Pierre
Methylcyanid	0,8347	0,0012118	0,0000017780	0,000000015322	Kopp
Methyljodid	2,1992	0,00119959	0,0000021633	0,000000010051	Pierre
Nitrobenzol	1,2002	0,0008263	0,0000005225	0,000000001378	Kopp
Olivenöl		0,000798	— 0,0000007726	0,000000008274	"
Phenol		0,000674	0,0000017210	0,000000000504	"
Phenylcyanid	1,0230	0,0009338	0,0000003072	0,000000005796	"
Propionsäure	1,0161	0,0011003	0,0000002181	0,000000006979	"
Schwefelkohlenstoff		0,00113980	0,0000013706	0,000000019122	Pierre
Schwefelsäure mit Wasser sp. Gew. 1,755	1,755	0,0006260	— 0,0000004883	0,000000002794	Kopp
Senföl	1,0282	0,0010713	0,0000000327	0,000000007357	"
Terpentinöl		0,0009003	0,0000019595	0,000000004499	"
Valeriansäure	0,9555	0,0010476	0,00000024001	0,000000008246	"

Die Grenzen, innerhalb deren diese Zahlen gelten, sind im Allgemeinen 0° und der Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit. Die Zahlen von Hirn, welche für einige Flüssigkeiten viel höher reichen, sind folgende:

1. Alkohol bis 160°.

$a = 0{,}00073892265 \qquad b = 0{,}00001055235$

$c = 0{,}0000000092480842 \qquad d = 0{,}000000000040413567.$

2. Aether bis 120°.

$a = 0{,}0013489059 \qquad b = 0{,}0000065537$

$c = -\,0{,}000000034490756 \qquad d = 0{,}0000000000033772062.$

3. Terpentinöl bis 160°.

$a = 0{,}00068661346 \qquad b = 0{,}0000050019897$

$c = -\,0{,}000000025536316 \qquad d = 0{,}000000000069055495.$

4. Schwefelkohlenstoff bis 150°.

$a = 0{,}0011680559 \qquad b = 0{,}0000016489598$

$c = 0{,}00000000081119062 \qquad d = 0{,}000000000060946589.$

5. Zweifach Chlorkohlenstoff bis 150°.

$$a = 0{,}0010671883 \qquad b = 0{,}0000035651378$$
$$c = -\,0{,}00000001494281 \qquad d = 0{,}000000000085182318$$

Es ergibt sich somit, dass für alle Flüssigkeiten, soweit jetzt die Versuche reichen, die Ausdehnung mit steigender Temperatur beträchtlich zunimmt, und zugleich, dass diese Zunahme für die verschiedenen Flüssigkeiten eine sehr verschiedene sein kann. Selbst Flüssigkeiten von gleicher Zusammensetzung, wie die metameren buttersaures Aethyl und valeriansaures Methyl oder propionsaures Aethyl und buttersaures Methyl zeigen ganz verschiedene Ausdehnungscoefficienten.

§. 10.

Cubische Ausdehnung der festen Körper. Wir haben bereits im Anfange des §. 7. darauf hingewiesen, dass die sicherste Methode zur Bestimmung der cubischen Ausdehnung eines Gefässes die Berechnung derselben aus der beobachteten scheinbaren Ausdehnung einer im Gefässe enthaltenen Flüssigkeit und der bekannten absoluten Ausdehnung der Flüssigkeit ist. Ist γ_t der cubische Ausdehnungscoefficient des Gefässes von 0 bis t, α_t derjenige der Flüssigkeit und Δ_t die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit, so sind die 3 Grössen durch die Gleichung verknüpft

$$\alpha_t = \gamma_t + \Delta_t + \gamma_t \Delta_t,$$

oder mit hinreichender Genauigkeit

$$\alpha_t = \gamma_t + \Delta_t$$
$$\gamma_t = \alpha_t - \Delta_t.$$

Mit Hülfe der bekannten Ausdehnung des Quecksilbers haben Dulong und Petit, sowie Regnault die in der Tabelle über die Ausdehnung der festen Körper angeführten Werthe für die Glasausdehnung erhalten, und Erstere den Nachweis geliefert, dass die Ausdehnung des Glases in höheren Temperaturen merklich rascher zunimmt als die mit dem Quecksilberthermometer bestimmte Temperatur. Um dieses nachzuweisen, hatten sie nur die bei verschiedenen Temperaturen t erhaltenen Werthe γ_t durch die Temperaturen t zu dividiren, also die mittlern Ausdehnungscoefficienten bei einer Temperaturerhöhung von 0^0 auf t^0 zu bestimmen. Das Wachsen dieser Werthe beweist dann die Zunahme dieser Ausdehnung.

Ein ähnliches Verfahren wandten Dulong und Petit zur Bestimmung der Ausdehnung des Eisens, Kupfers, Platins, Dulong und Mitscherlich zur Bestimmung der cubischen Ausdehnung des Kalkspathes an. Die zu untersuchenden Körper, deren Volumen bei 0^0 bekannt war oder aus ihrem Gewicht und ihrer Dichtigkeit bei 0^0 bestimmt wurde, wurden in eine an ihrem einen Ende verschlossene Glasröhre gebracht, und dann das andere Ende der Glasröhre in eine sehr enge Röhre ausgezogen. Der Apparat wurde dann bei 0^0 vollständig mit Quecksilber gefüllt und gewogen. Subtrahirt man von dem Gesammtgewicht dasjenige des in dem Glase enthaltenen Körpers, sowie das Gewicht des Gefässes, so erhält man das Gewicht des in dem Gefässe enthaltenen Quecksilbers; das Volumen dieses

Quecksilbers gibt uns den von dem zu untersuchenden Köper nicht ausgefüllten Raum, addiren wir dazu das Volumen des Körpers, so erhalten wir den gesammten Rauminhalt des Gefässes. Darauf wird der Apparat bis zur Temperatur t erwärmt und das Gewicht des ausgeflossenen oder zurückbleibenden Quecksilbers bestimmt. Man kann dann aus dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Gefässes und des Quecksilbers den bei der Temperatur t von dem zu untersuchenden Körper eingenommenen Raum, somit, da der bei 0^0 von ihm eingenommene Raum bekannt ist, den Ausdehnungscoefficienten desselben bestimmen. Ist nämlich v_0 der Cubikinhalt des Gefässes bei der Temperatur 0^0 und γ_t sein cubischer Ausdehnungscoefficient von 0^0 bis t^0; ist ferner p das Gewicht, s die Dichtigkeit, β_t der cubische Ausdehnungscoefficient des zu untersuchenden Körpers von 0^0 bis t^0 und ist schliesslich p_0 das Gewicht des Quecksilbers bei 0^0, π dasjenige des ausgeflossenen, σ die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0^0 und α_t der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers bei 0^0 bis t^0, so ist

$$\frac{p}{s} + \frac{p_0}{\sigma} = v_0$$

und

$$\frac{p}{s}(1 + \beta_t) + \frac{p_0 - \pi}{\sigma}(1 + \alpha_t) = v_0(1 + \gamma_t) = \left(\frac{p}{s} + \frac{p_0}{\sigma}\right)(1 + \gamma_t),$$

woraus β_t leicht zu berechnen ist.

Diese Methode ist zunächst nur für solche Körper anzuwenden, welche vom Quecksilber nicht amalgamirt werden; um sie auch für diejenigen Metalle brauchbar zu machen, welche, wie Kupfer, vom Quecksilber angegriffen werden, gebrauchten Dulong und Petit die Vorsicht, dieselben mit einer dünnen Oxydschicht zu überziehen. Dadurch wird die Ausdehnung der Körper natürlich nicht geändert[1]).

In anderer Weise hat Matthiessen direkt die cubische Ausdehnung der festen Körper bestimmt; er benutzt dazu die in §. 8 besprochene von Hällström zur Bestimmung der Ausdehnung des Wassers angewandte Methode. Der Körper, dessen cubische Ausdehnung bestimmt werden soll, wird in destillirtem Wasser von verschiedenen Temperaturen abgewogen. Der Gewichtsverlust des Körpers im Wasser gegenüber dem Gewichte desselben in der Luft dividirt durch die Dichtigkeit des Wassers bei der betreffenden Temperatur gibt dann direkt das Volumen des Körpers bei den verschiedenen Temperaturen und damit den Ausdehnungscoefficienten desselben. Wir haben die von Matthiessen erhaltenen Resultate bereits im §. 5 angeführt und mit den von Fizeau erhaltenen verglichen. Der Unterschied zwischen den Werthen von Fizeau und Matthiessen beweist, dass die im §. 8 gemachten Bemerkungen über die Fehler dieser Methode berechtigt sind; der Vorzug, den diese Methode gegenüber den ältern hatte, mit kleinen Stücken des zu untersuchenden Körpers operiren zu können, verschwindet gegen die Fizeau'sche Methode, welche mit noch kleinern Stücken die schärfsten Messungen gestattet.

---

1) *Dulong* und *Petit*, Annales de chim. et de phys. T. VII.

§. 11.

Ausdehnung der Gase. Die Ausdehnung der Gase und besonders der atmosphärischen Luft ist von einer sehr grossen Zahl von Physikern untersucht worden. Die sämmtlichen ältern Versuche[1]) lieferten jedoch aus dem Grund unbrauchbare Resultate, weil bei denselben nicht darauf geachtet wurde, dass die dem Versuche unterworfenen Gase vollständig trocken waren. Die am genauesten mit den neuern Resultaten übereinstimmenden Zahlen erhielten Lambert, de Lüc und T. Mayer, von denen die beiden Ersten die Ausdehnung der trocknen Luft von 0^0 bis zum Siedepunkte zu 0,375 resp. 0,372, der Letztere nach zwei verschiedenen Methoden einmal 0,3755, ein andermal 0,3656 des bei 0^0 von der Luft eingenommenen Raumes bestimmten.

Der Erste, welcher diesen Fehler in der Bestimmung der Ausdehnung der Gase mit Sorgfalt zu vermeiden suchte, welcher wohlgetrocknete Luft anwandte, war Gay-Lussac. Derselbe stellte zwei Versuchsreihen über die Ausdehnung der Gase an, deren erste[2]) nicht ganz zuverlässig war, weil Gay-Lussac nicht angab, ob er die Ausdehnung des Glases berücksichtigt hatte. Die zweite[3]) war mit noch grösserer Sorgfalt angestellt und bei dieser wurden alle Umstände gehörig berücksichtigt. Die von Gay-Lussac bei dieser Untersuchung benutzte Methode war der von uns bei der Untersuchung der Ausdehnung der Flüssigkeiten beschriebenen ähnlich, er beobachtete die scheinbare Ausdehnung der Luft in einer Thermometerröhre und berechnete aus dieser und der bekannten Ausdehnung des Glases die wahre Ausdehnung der Luft.

Zu dem Ende füllte Gay-Lussac eine Glaskugel, an welcher sich ein langes, enges, mit einer Theilung versehenes Rohr befand, und deren Volumen genau bestimmt und mit dem Volumen, welches zwischen je zwei Theilstrichen der Röhre enthalten war, verglichen war, mit Quecksilber, und kochte sie zur Vertreibung aller Luft und aller Feuchtigkeit aus. Um dann das Gefäss mit vollkommen trockener Luft zu füllen, wurde an das offene Ende des Rohres ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr befestigt, so dass in den Apparat nur Luft eindringen konnte, welche durch das Chlorcalciumrohr hindurchgestrichen war. Es wurde dann ein feiner Draht in die enge Röhre hineingebracht und durch Bewegung desselben bewirkt, dass das Quecksilber aus dem Apparat herausfiel. Das herausfallende Quecksilber wurde dann durch die trockne Luft ersetzt. War so der Apparat mit trockner Luft gefüllt, so wurde in die enge Röhre ein Quecksilbertropfen eingebracht, welcher dazu diente, die Luft abzusperren und das Volumen der abgesperrten Luft zu bestimmen.

---

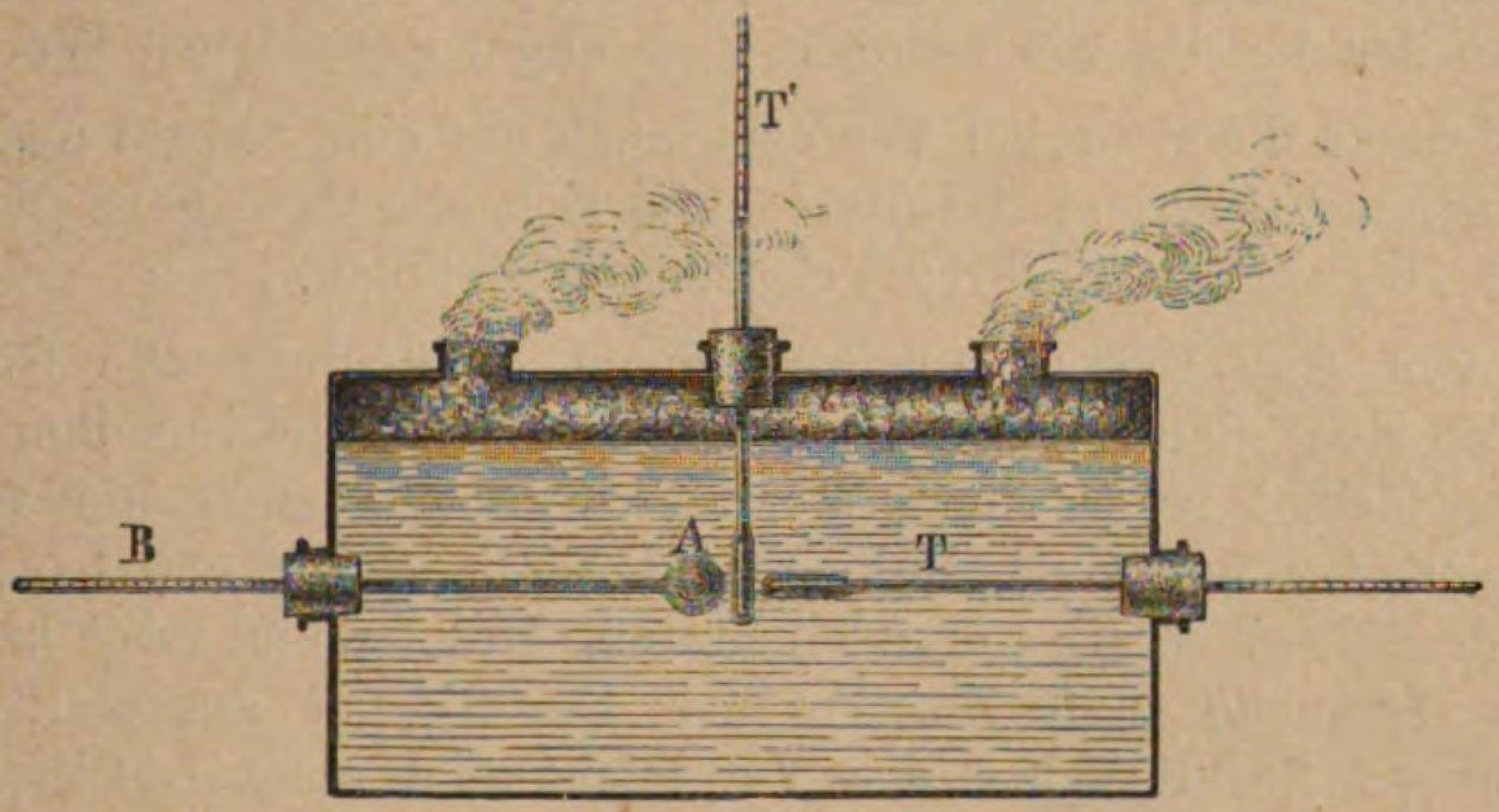
1) Man sehe Gehler's Physik. Wörterbuch II. Aufl. Bd. I. Art. Ausdehnung. Auch Gilbert's Annalen Bd. XXII. p. 257.

2) *Gay-Lussac*, Annales de chimie etc. par Guyton de Morveau etc. T. XLIII, Gilbert's Annalen XII.

3) *Gay-Lussac,* Biot Traité de Physique I. p. 182. Paris 1816. Auch in Fechner's Uebersetzung von Biot, Précis élém. de physique experimentale Bd. I. Leipzig 1828.

Die so vorgerichtete Röhre wurde dann, wie Fig. 16 AB zeigt, horizontal in einen Kasten befestigt, welcher zunächst mit schmelzendem Eise gefüllt war. Die Beobachtung der Temperatur geschah mit den beiden Quecksilberthermometern T und T', von denen das erste horizontal und in gleicher Höhe mit AB, das andere vertical und so eingesetzt war, dass das Gefäss mit der Kugel des Apparates AB sich in gleicher Höhe befand.

Fig. 16.



Es wurde nun der Stand des Quecksilberindex beobachtet, wenn die mit Luft gefüllte Röhre die Temperatur 0^0 angenommen hatte, und so das Volumen bestimmt, welches die in dem Apparate abgesperrte Luft bei der Temperatur des schmelzenden Eises und unter dem gerade vorhandenen Luftdruck einnahm. Dasselbe sei V_0. Der Apparat wurde dann mit Wasser gefüllt, auf einen Ofen gestellt und erhitzt; durch einen im Kasten befindlichen Rührer wurde das Wasser stetig bewegt und dadurch bewirkt, dass die Temperatur überall dieselbe war. Die in der Kugel A sich ausdehnende Luft trieb dann den Quecksilberindex vor sich her, bis der Druck der innern Luft wieder gleich dem äussern Luftdrucke war, so dass der Index wieder das Volumen V' der Luft bei der Temperatur t und unter dem Drucke der äussern Luft anzeigte. Ist nun der äussere Luftdruck während des Versuches ungeändert geblieben, so würde, wenn wir mit α_t den Ausdehnungscoefficienten der Luft bezeichnen,

$$V' = V_o (1 + \alpha_t)$$

sein, wenn sich das Volumen des Gefässes nicht geändert hätte. Da nun aber das durch den Quecksilberindex angezeigte Volumen V' in Folge der Glasausdehnung sich vergrössert hat, so wird, wenn wir mit β den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases bezeichnen,

$$V' (1 + \beta t) = V_o (1 + \alpha_t)$$

$$\alpha_t = \frac{V' (1 + \beta t) - V_o}{V_o}.$$

Hat sich während der Versuche der äussere Luftdruck geändert, so muss auch diese Aenderung in Rechnung gezogen werden, d. h. das beobachtete Volumen V' auf den Druck reducirt werden, bei welchem das

Volumen V_0 bestimmt wurde. War demnach bei der Bestimmung des Volumens V_0 der Barometerstand H, bei derjenigen von V' aber h, so würde unter übrigens unveränderten Verhältnissen das Volumen V' unter dem frühern Drucke H sein

$$V'' = V' \cdot \frac{h}{H}.$$

Durch eine grosse Reihe von Versuchen bestimmte Gay-Lussac den Ausdehnungscoefficienten der trocknen Luft von 0 bis 100 zu 0,375; er erhielt also den bereits von Lambert und Mayer gefundenen Werth.

Gay-Lussac dehnte seine Versuche auch auf eine Anzahl anderer Gase aus, und gelangte zu dem Resultate, dass sich alle Gase ganz gleichmässig von 0^0 bis 100^0 um 0,375 ihres Volumens ausdehnten.

Der von Gay-Lussac ausgesprochene Satz, dass alle Gase durch Erwärmung sich gleichmässig ausdehnen, sowie der von ihm als Ausdehnungscoefficient angegebene Werth wurde allgemein als feststehend angenommen, besonders da Dulong und Petit später angaben, dass sie ebenfalls denselben Werth gefunden hätten. Dulong und Petit hatten nicht besondere Versuche zum Zwecke der Bestätigung angestellt, sondern leiteten dieses Resultat her aus Vergleichungen eines Luftthermometers mit einem Quecksilberthermometer bei Gelegenheit ihrer Untersuchung über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Sie wandten einen dem Gay-Lussac'schen im Princip ähnlichen Apparat an, um die Ausdehnung der Luft zu beobachten und bestimmten die Temperaturen, indem sie die bei irgend einer Temperatur beobachtete Ausdehnung α_t durch 0,00375 dividirten. Die Uebereinstimmung der so berechneten Temperatur mit der am Quecksilberthermometer beobachteten bis zu 100^0 lieferte ihnen den Beweis für die Richtigkeit des von Gay-Lussac angegebenen Werthes.

Die Richtigkeit des Ausdehnungscoefficienten 0,375 wurde für die trockne Luft zuerst bestritten von Rudberg[1]), und zwar bestimmten ihn ähnliche Beobachtungen, als diejenigen waren, welche Dulong und Petit eine Bestätigung dieser Zahl gegeben, daran zu zweifeln. Er untersuchte daher die Ausdehnung der trocknen Luft neuerdings und zwar nach zwei wesentlich von der Gay-Lussac'schen und von einander verschiedenen Methoden, und fand dieselbe bedeutend kleiner, nämlich 0,365 statt 0,375. Durch diese Versuche veranlasst, unternahmen darauf zu gleicher Zeit Magnus[2]) und Regnault[3]) nach denselben Methoden eine Revision des Ausdehnungcoefficienten der Gase und fanden für die Ausdehnung der trocknen Luft von 0^0 bis 100^0 fast denselben Werth wie Rudberg.

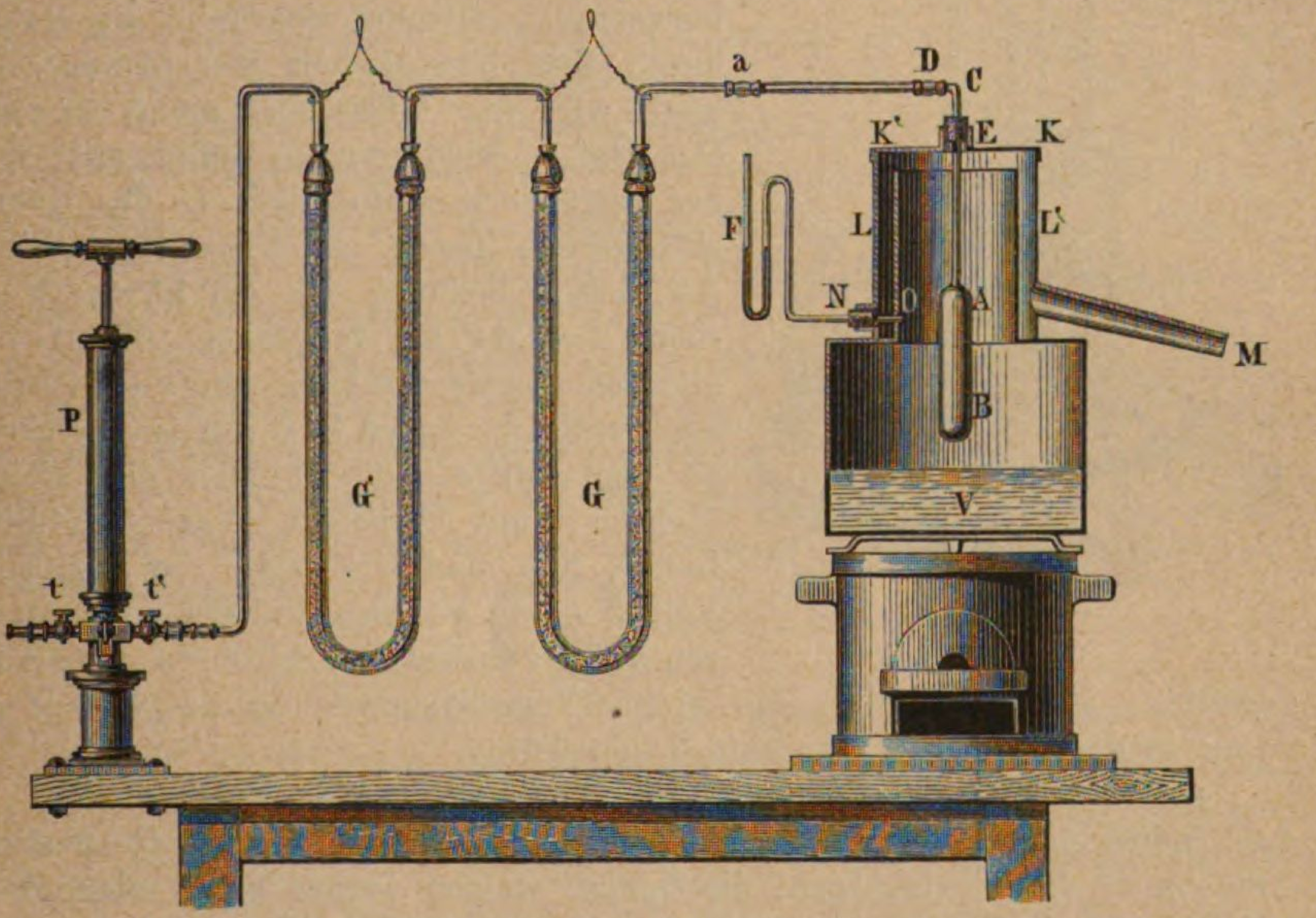
Die erste der von Rudberg angewandten Methoden ist ähnlich derjenigen, welche wir im §. 4 als Construction des Luftthermometers beschrieben; die Anordnung der Versuche in der ihnen von Regnault gegebenen Form ist folgende.

---

1) *Rudberg,* Poggend. Ann. Bd. XLI und XLIV.
2) *Magnus,* Poggend. Ann. Bd. LV.
3) *Regnault,* Relation des expériences cet. Mém. de l'Acad. T. XXI. Poggend. Ann. Bd. LV und LVII.

Ein cylindrisches Glasgefäss AB (Fig. 17) wurde mit einem Thermometerrohr AC versehen, welches bei C in einem rechten Winkel umgebogen war. Dasselbe wurde dann mittels eines Pfropfens E in ein Kochgefäss $KK'V'$ eingesetzt, welches dieselbe Einrichtung hatte, als das von uns zur Bestimmung des Siedepunktes (§. 2) angewandte Gefäss. Das Wasser in dem Gefässe V wurde dann in lebhaftes Kochen versetzt, und nun das offene Ende des Thermometerrohres AC mit einem Trockenapparate in Verbindung gebracht. Letzterer bestand aus den beiden Uförmig

Fig. 17.

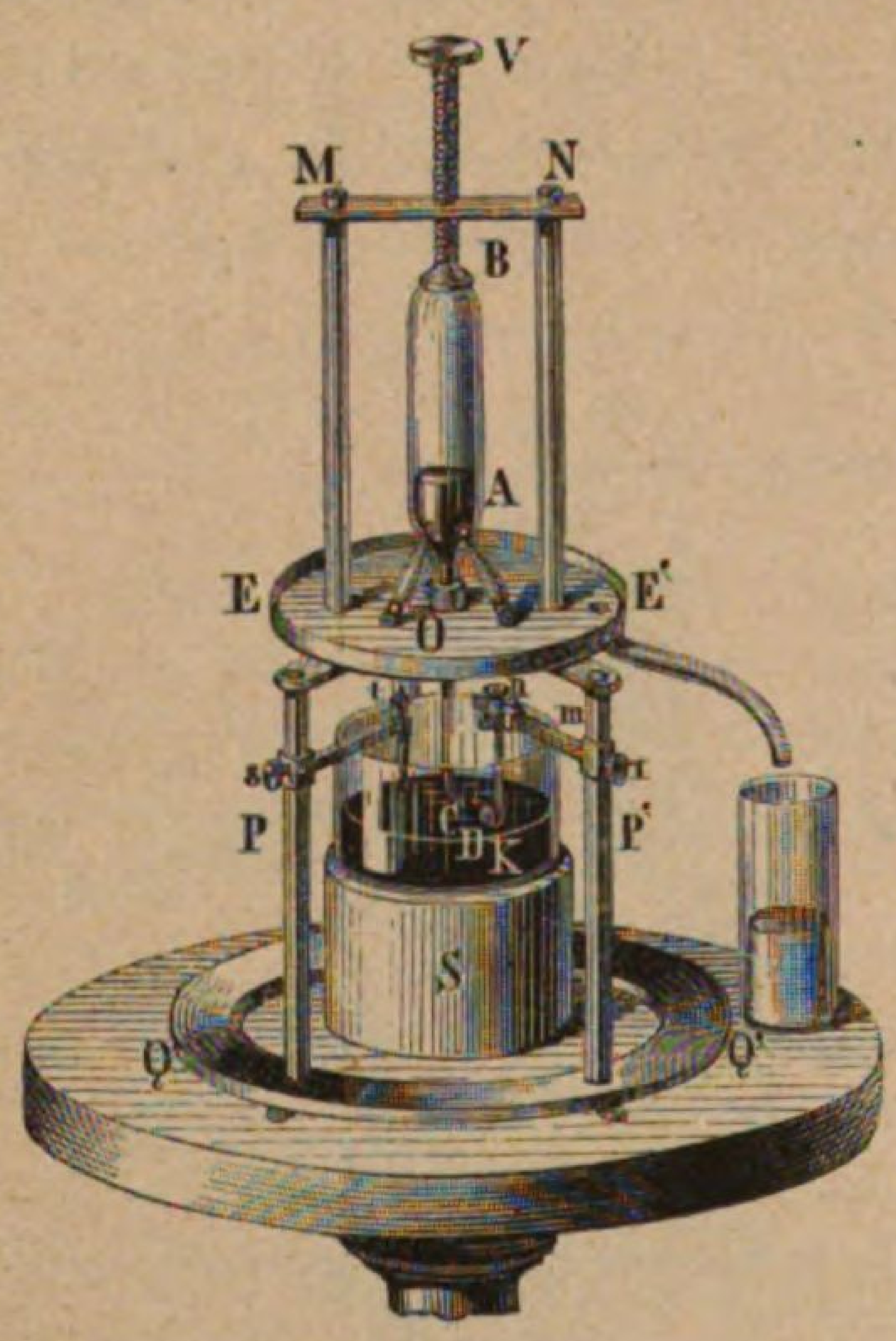


gebogenen Röhren G, G', deren jede ungefähr 1 Meter lang und 2 Centimeter weit war. Die Röhren sind vollständig mit Brocken von Bimsstein gefüllt, welche mit concentrireer Schwefelsäure imprägnirt sind. Die Röhren stehen unter sich sowie einerseits mit dem Gefäss AB, andererseits mit einer kleinen Handluftpumpe P in Verbindung. Man pumpt dann das Gefäss AB 30 bis 40 Mal nach einander möglichst vollständig aus und lässt nach jedem Auspumpen, indem man die Hähne der Pumpe öffnet, langsam die Luft, welche in dem Trockenapparat von aller Feuchtigkeit befreit wird, wieder in das Gefäss AB zurückkehren. Nach dem letzten Auspumpen lässt man dann die Hähne ganz offen und so den Apparat noch etwa $^1/_2$ Stunde zusammenstehen, während man das Wasser in V immer lebhaft kochen lässt. Dann öffnet man zuerst die Kautschukverbindung a und nach einiger Zeit die Verbindung D und schmilzt mit einer Stichflamme die Spitze des Thermometerrohres zu. Zugleich beobachtet man dann den Barometerstand. Das Gefäss ABC ist dann bei der Temperatur T des Dampfes und dem beobachteten Barometerstande mit trockner Luft gefüllt.

Das Gefäss AB wird dann aus dem Kochapparat herausgenommen und

in dem Gestell (Fig. 18) befestigt. Dasselbe besteht aus einer kreisförmigen Platte EE, welche in ihrer Mitte eine Oeffnung O hat, und durch drei Ständer P, P', P'' getragen wird. Der grössern Festigkeit wegen sind die drei Füsse unten durch einen Metallring verbunden. Um die Oeffnung O herum stehen symmetrisch drei schiefe Metallstifte, oben mit kleinen eingeschraubten Kugeln versehen. Auf diesen Kugeln ruht der Behälter AB, während das Rohr AC durch die Oeffnung O, in welcher es mit einem Pfropfen befestigt ist, nach unten hervorragt. Mit der Schraube V, welche durch den beweglichen Querbalken MN geht, wird das Gefäss noch mehr befestigt. Das Gefäss wird nun so aufgestellt, dass der jetzt horizontale Theil D des Rohres AC gerade gegen den Fuss P' hinsieht. An diesem befindet sich ein kleiner Querriegel mn, welcher vertical an P' auf- und abgeschoben werden kann, und einen vertical nach unten gehenden Stift nK trägt. Unten an dem Stifte befindet sich ein kleiner eiserner, mit weichem Wachs gefüllter Löffel, den man mit Hülfe der verticalen Verschiebung von mn und der horizontalen von nK der Spitze D des Rohres AC gerade gegenüber stellt, so dass eine kleine Vorwärtsbewegung des Löffels die Spitze in das weiche Wachs eindrücken würde.

Fig. 18.



Hierauf bringt man den Apparat über eine Schale mit Quecksilber, so dass Spitze und Löffel ungefähr 5—6 Centimeter tief in das Quecksilber eintauchen; dann bricht man die Spitze, welche vorher durch einen Feilstrich geritzt ist, unter Quecksilber mit einer kleinen Zange ab, und das Quecksilber steigt sofort in den abgekühlten Behälter; diesen umgibt man dann mit Schnee oder feingestossenem Eis und lässt den Apparat, damit er sich sicher auf 0^0 abkühlt, eine Zeit lang stehen. Ist das geschehen, so drückt man den Löffel an die Spitze fest, verschliesst die Spitze so und notirt sodann den Barometerstand.

In dem Behälter findet sich jetzt dieselbe Luft, welche in dem Augenblicke in ihm war, als die Spitze zugeschlossen wurde, aber bei der Temperatur 0^0 und unter einem andern Drucke; ihr Volumen, welches vorher das des ganzen Gefässes bei der Temperatur 100^0 war, ist daher jetzt ein anderes; die Vergleichung der Volumina unter demselben Druck liefert uns daher die Ausdehnung der Luft bei der Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte.

Um das Volumen der Luft bei 0^0 und dem Drucke der Atmosphäre zu bestimmen, bedarf es zunächst der Beobachtung des Druckes, unter welchem die Luft bei 0^0 steht, derselbe ist gleich der Differenz des Barometerstandes und der gehobenen Quecksilbersäule im Gefässe über das Niveau des Quecksilbers in der untern Schale. Letztere erhält man entweder, indem man direkt die Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefässe

und in der Schale mit dem Kathetometer visirt, oder indem man den Stift t, dessen Länge genau bestimmt ist, hinabschraubt, bis er die Oberfläche des Quecksilbers berührt, dann den Höhenunterschied zwischen der obern Spitze und dem Quecksilber im Gefässe bestimmt und dazu dann die Länge des Stifts addirt. Man kann zu diesen Operationen das Eis, welches das Gefäss umhüllte, forträumen und warten, bis der Apparat die Temperatur der Umgebung angenommen hat, da die Luft in dem Gefässe sich nicht mehr ausdehnen kann, wenn die Spitze verschlossen ist.

Darauf nimmt man das Gefäss AB mit dem gehobenen Quecksilber fort und wiegt dasselbe; füllt es dann in der schon mehrfach angegebenen Weise ganz mit Quecksilber bei der Temperatur 0^0 und wiegt es wieder. Die Gewichtsdifferenz bei diesen beiden Wägungen liefert uns das Volumen, welches die vorhin in dem Apparate enthaltene Luft bei 0^0 einnahm, und das Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 das Volumen des Gefässes bei 0^0.

Schliesslich bestimmt man dann noch den Ausdehnungscoefficienten des Gefässes nach der von Dulong und Petit angewandten Methode und hat so alles, um die Ausdehnung der Luft zu berechnen.

Ist nämlich P das Gewicht und s die Dichtigkeit des Quecksilbers, welches das Gefäss bei 0^0 füllte, so ist der Quotient dieser beiden Grössen das Volumen des Apparates bei 0^0; ist ferner β der cubische Ausdehnungscoefficient des Gefässes und T die Temperatur der unter dem Barometerstand H in dem Momente, als die Spitze zugeschmolzen wurde, aus dem siedenden Wasser entweichenden Dämpfe, so ist

$$\frac{P}{s}(1+\beta T)$$

das Volumen des Gefässes oder der in ihm unter dem Drucke H und bei der Temperatur T abgesperrten Luft. Ist nun α der Ausdehnungscoefficient der Luft für 1^0 C., so wird bei 0^0 und unter demselben Drucke das Volumen dieser Luft sein

$$\frac{P}{s}\,\frac{1+\beta T}{1+\alpha T},$$

da bei der Abkühlung auf 0^0 diese Luft sich im Verhältniss von $1+\alpha T$ zu 1 zusammenzieht.

Die Beobachtung liefert uns nun dieses Volumen in der Gewichtsdifferenz des Quecksilbergewichtes P, welches den Apparat bei 0^0 füllte und des Gewichtes p, welches in Folge des äussern Luftdruckes in den abgekühlten Apparat eingetreten war, es ist

$$\frac{P-p}{s}.$$

Dieses Volumen nahm die in dem Apparate eingeschlossene Luft jedoch bei einem andern Drucke, $H'-h$, ein, wenn wir mit H' den Barometerstand bezeichnen in dem Momente, als die untere Spitze mit Wachs verklebt wurde und mit h die Höhe der in den Apparat gehobenen Quecksilbersäule. Nach dem Mariotte'schen Gesetze haben wir daher

$$\frac{P}{s}\,\frac{1+\beta T}{1+\alpha T} : \frac{P-p}{s} = H'-h : H,$$

und daraus

$$1 + \alpha . T = \frac{P(1 + \beta T) . H}{(P-p)(H'-h)}.$$

Nach dieser Methode erhielt Rudberg als das Mittel aus 15 Beobachtungen die angegebene Zahl 0,365 für 100 . α, und Regnault in zwei ausgedehnten Versuchsreihen, in deren einer die Capacität des Apparates circa 66, in deren anderer sie 350—400 Cubikcentimeter war, aus 32 Versuchen die Zahl 0,3663.

Die zweite von Rudberg angewandte Methode, nach welcher hauptsächlich Magnus und später auch Regnault die Ausdehnung der Gase untersuchte, vergleicht die Drucke, welche ein und dasselbe Gasvolum bei verschiedenen Temperaturen ausübt. Man denke sich ein Volumen v_0 eines Gases unter dem Drucke H auf die Temperatur T erwärmt, so wird das Volumen unter demselben Drucke $v_0(1 + \alpha T)$ werden; nun versetze man aber dieses Gas unter den Druck $H(1 + \alpha T)$, so wird sein Volumen wieder v_0 werden. Vergleicht man daher die Drucke, unter welchen eine gegebene Gasmenge gehalten werden muss, um bei den verschiedenen Temperaturen dasselbe Volumen beizubehalten, so kann man daraus den Ausdehnungscoefficienten ebenso bestimmen, wie aus einer Vergleichung der Volumina.

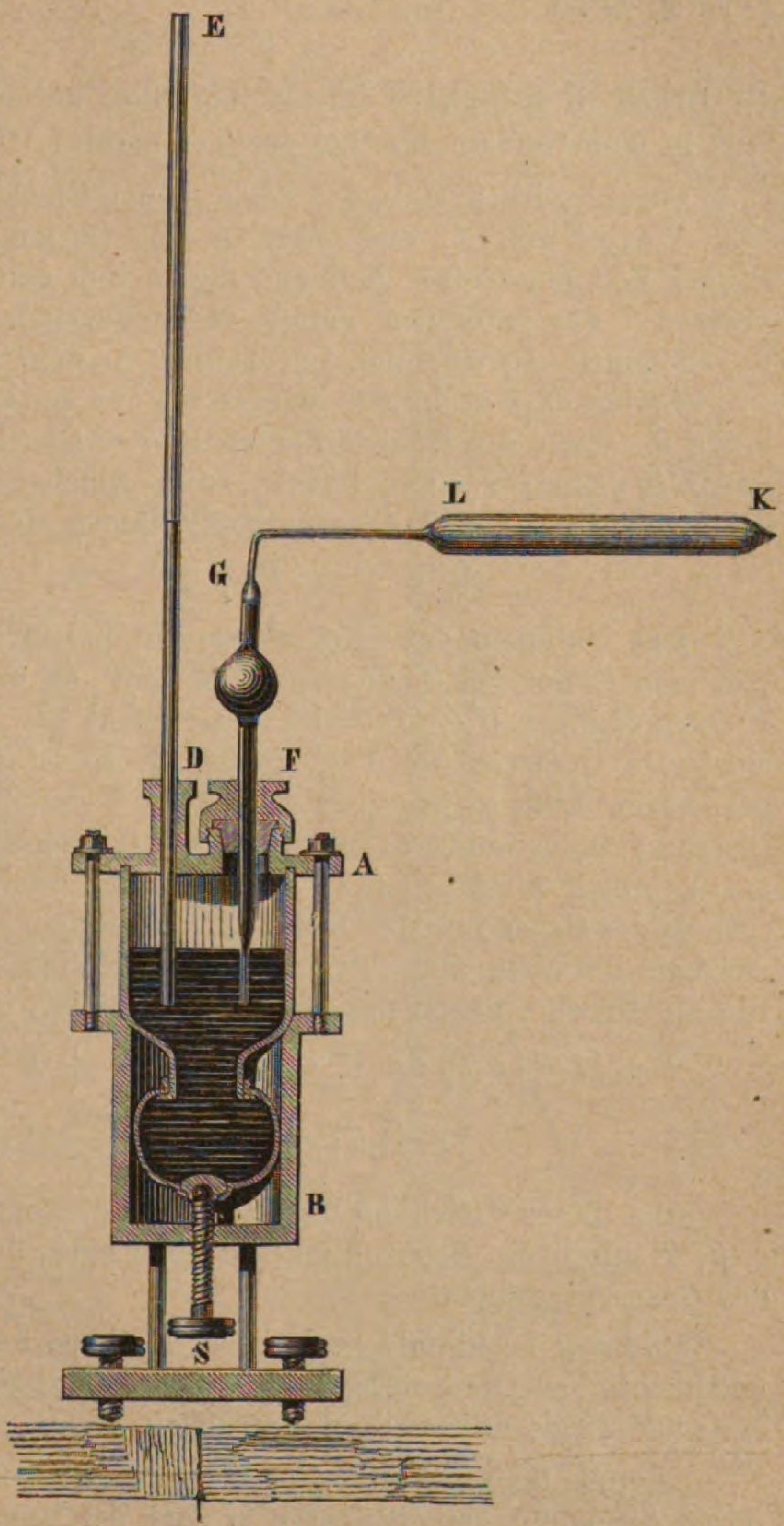
Die Anordnung der Apparate, wie sie Magnus zu seinen Versuchen anwandte, ist folgende. In den Deckel des Gefässes eines Fortin'schen Barometers (Fig. 19) AB sind nahe bei einander zwei Oeffnungen angebracht. Durch die eine derselben D reicht, luftdicht in dem Deckel befestigt, eine etwa 0,7 Meter lange, unten und oben offene Barometerröhre bis unter die Oberfläche des Quecksilbers in das Gefäss hinab. Eine zweite Röhre FG, welche zu dem Glasgefässe KL gehört, geht bei F luftdicht durch den Deckel und reicht ebenfalls bis unter die Oberfläche des Quecksilbers.

Das Gefäss $FGKL$ wurde, bevor es in den Apparat eingesetzt wurde, in der vorher beschriebenen Weise mit trockner Luft gefüllt und dann die später in das Quecksilber des Gefässes zu tauchende Spitze zugeschmolzen. Um dasselbe bei F befestigen zu können, wurde es in eine Metallhülse eingekittet, welche mittels eines eingeschliffenen Conus und einer Ueberwurfsschraube luftdicht in den Deckel des Gefässes eingesetzt werden konnte. Um dann das Gefäss FGK einzusetzen, wurde zunächst unter Quecksilber die zugeschmolzene Spitze abgebrochen, und bewirkt, dass sich etwas Quecksilber in der Röhre hob. Dann wurde mit einem kleinen eisernen Löffelchen, in welchem etwas Quecksilber war, die Spitze von der äussern Luft abgesperrt gehalten, so die Röhre in das Gefäss AB hinabgelassen und dann der Conus bei F festgeschraubt.

Wurde dann das Quecksilber in dem Gefässe AB durch Drehung der Schraube S in die Höhe geschraubt, so stieg es in beiden Röhren, sowohl in der offenen als auch in FG. Das Quecksilber wurde nun stets so hoch geschraubt, dass es in der Röhre FG bis zu einer noch an dem weiten Theile derselben unterhalb G befindlichen Marke stand, und so immer dasselbe Volumen Luft in dem Gefässe abgesperrt, sei es bei 0^0, sei es bei irgend einer andern Temperatur. Der Druck, unter welchem dann dieses abgesperrte Volumen stand, war gleich der Summe der Barometerhöhe und der Höhendifferenz des Quecksilbers in den beiden Röhren des Apparates, der offenen

und der Röhre *FG*. Stand in einem Falle das Quecksilber in der offenen Röhre tiefer, so musste natürlich die Höhendifferenz von dem Barometerstande abgezogen werden, um den Druck zu erhalten, unter welchem die abgesperrte Luft stand. Bei der Bestimmung des Höhenunterschiedes der beiden Quecksilbersäulen in *FG* und *DE* musste auf die Wirkung der Capillarität Rücksicht genommen und die Depression in *FG* bestimmt werden. Das geschah, indem man die Röhre *FG* einkittete, bevor das Stück *GLK* angeschmolzen war, oder bevor das Gefäss bei *K* zugeschmolzen war. Man schraubte das Quecksilber in die Höhe und beobachtete den Unterschied in den Stellungen der Oberfläche des Quecksilbers in beiden Röhren.

Fig. 19.



Um nun die Luft in dem Gefässe *KL* der Temperatur des schmelzenden Eises, oder des siedenden Wassers auszusetzen, wurde es in einen Kasten von Eisenblech eingebracht, indem es durch eine seitliche Oeffnung in denselben eingeschoben wurde. Um eine theilweise Abkühlung zu verhindern, wurde es dann in dem Kasten noch von einem unten gegen die Wasserfläche offenen Einsatz umhüllt, der sonst in dem äussern Kasten noch einen bis auf die Oeffnungen zum Durchlassen der Apparate rings geschlossenen Kasten bildete. Um zu verhindern, dass beim Kochen das Wasser gegen das Gefäss *KL* spritzen konnte, war unter dem innern Kasten ein Stramingewebe ausgespannt.

Das Gefäss *AB* wurde durch passend angebrachte Blechschirme vor jeder Erwärmung geschützt.

Zu den Versuchen wurde nun zunächst der ganze Kasten, in welchem

sich das Gefäss KL befand, mit fein gestossenem Eise gefüllt und so die Luft in KL auf 0^0 abgekühlt. Dann wurde das Quecksilber hinaufgeschraubt, so dass es in AB bis zur Marke reichte und der Barometerstand, sowie die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in DE und FG bestimmt. Sei ersterer gleich h, die Höhendifferenz H und die capillare Depression in FG gleich e, so ist

$$h + H - e$$

der Druck in Millimeter Quecksilberhöhe, unter welchem das Volumen v_0 Luft in dem Gefässe KL bei der Temperatur 0^0 abgesperrt ist.

Darauf wird anstatt des Eises in den Blechkasten eine passende Quantität Wasser gefüllt, und dasselbe zum Sieden gebracht. Hat dann nach einiger Zeit das Gefäss KL und die in ihm eingeschlossene Luft die Temperatur T des unter dem gerade vorhandenen Luftdruck siedenden Wassers angenommen, so wird das Quecksilber in dem Gefäss AB wieder hinaufgeschraubt, dass es in FG wieder bis zur Marke steht und der Barometerstand h', sowie die Höhendifferenz H' des Quecksilbers in den Röhren DE und FG gemessen. Der Druck, unter welchem dann das im Gefässe KL bei der Temperatur T abgesperrte Volumen steht, ist dann

$$h' + H' - e.$$

Das Volumen der jetzt abgesperrten Luft ist etwas grösser als das Volumen v_0 der bei 0^0 abgesperrten Luft, da das Gefäss KL in Folge der Erwärmung von 0^0—100^0 sich ausgedehnt hat. Ist der Ausdehnungscoefficient des Gefässes für 1^0 C. gleich β, so ist jetzt das Volumen der abgesperrten Luft gleich $v_0\,(1 + \beta\, T)$. Wenn dieses Gas unter demselben Drucke stände, unter welchem das bei 0^0 abgesperrte Gas stand, so würde das Volumen desselben $v_0\,(1 + \alpha\, T)$ sein, worin α den Ausdehnungscoefficienten des Gases für 1^0 C. bedeutet. Nach dem Mariotte'schen Gesetze, nach welchem die Volumina einer gegebenen Gasmasse sich umgekehrt verhalten wie die Drucke, denen das Gas ausgesetzt ist, ist daher

$$v_0\,(1 + \alpha\, T) : v_0\,(1 + \beta\, T) = h' + H' - e : h + H - e.$$

$$1 + \alpha T = \frac{h' + H' - e}{h + H - e}\,(1 + \beta T).$$

Aus dieser Gleichung lässt sich daher, wenn die Grössen h, H, h', H', e, β, T durch die Beobachtung gegeben sind, der Ausdehnungscoefficient α des Gases berechnen.

Rudberg bestimmte nach dieser Methode aus vier Versuchen mit einem und demselben Glasgefäss $\alpha = 0{,}00365$, also gerade wie aus den nach der ersten Methode angestellten Versuchen.

Magnus fand aus seinen Versuchen mit acht verschiedenen Glasgefässen, deren Ausdehnungscoefficienten er nach der Dulong'schen Methode bestimmt hatte, als Werth von 100 α für atmosphärische Luft 0,365508. Dabei ist indess zu beachten, dass Magnus als Temperatur 100^0 nicht die des unter einem Luftdrucke von 760^{mm}, sondern jene des bei einem Barometerstande von 28 Zoll siedenden Wassers annahm; 28 pariser Zoll sind 757,95 Millimeter, also $2^{mm},05$ weniger als der jetzt als Normaldruck angenommene Barometerstand. Die von Magnus als 100^0 bezeichnete Temperatur ist

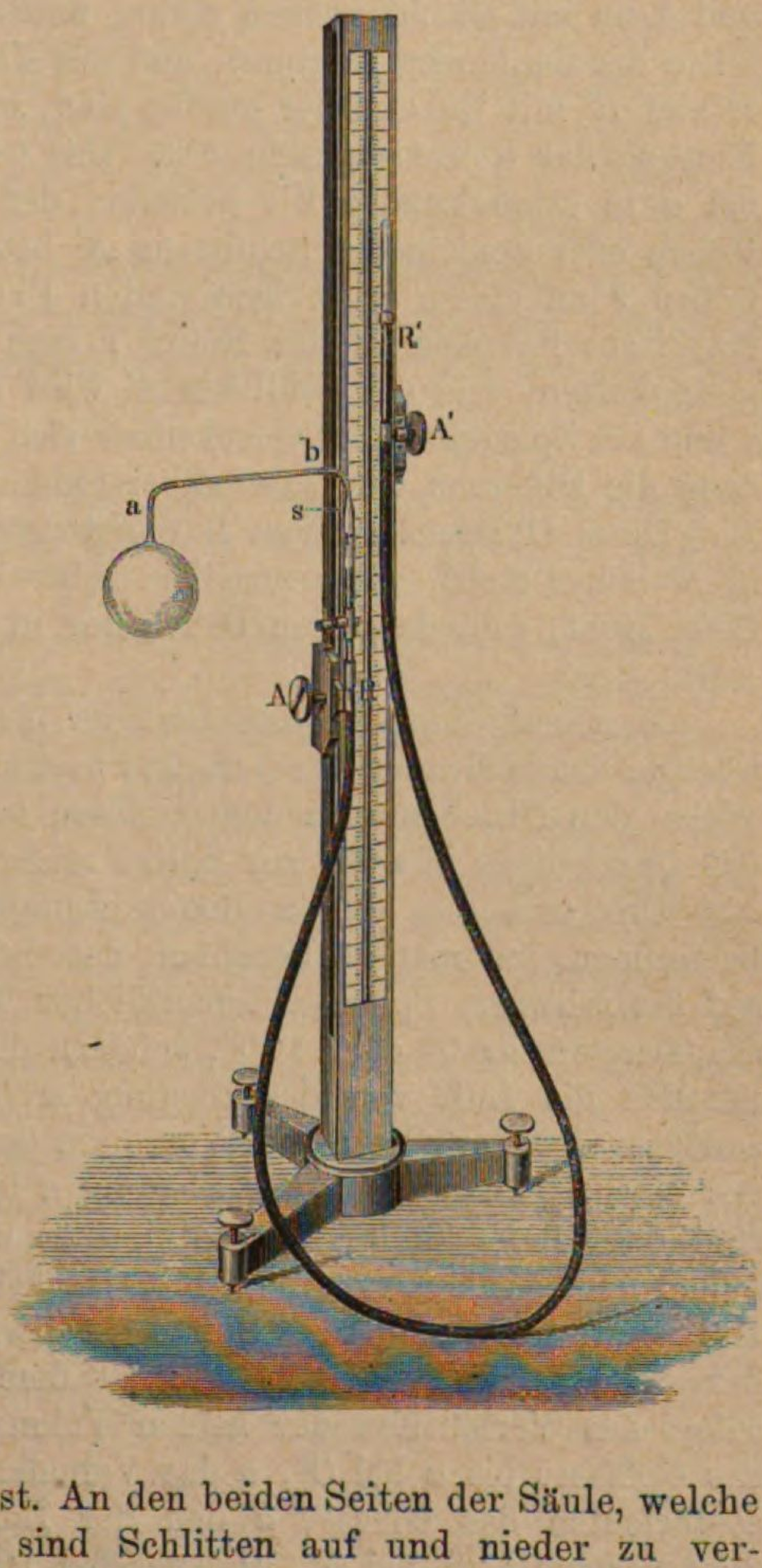
somit etwas niedriger, da unter dem geringeren Drucke das Wasser bei einer etwas niedrigern Temperatur siedet; wie wir später zeigen werden, ist die Temperatur an der von uns angenommenen Skala gleich $99^0{,}924$. Der Magnus'sche Ausdehnungscoefficient gilt also für ein etwas kleineres Intervall als 100^0, für letzteres würde er

$$100 \cdot \alpha = \frac{0{,}366508}{99{,}924}\, 100 = 0{,}36678,$$

also etwas grösser als der von Regnault nach der ersten Methode gefundene Werth.

Regnault hat nach derselben Methode zwei Versuchsreihen durchgeführt, die sich dadurch unterscheiden, dass bei der ersten das Gefäss LK Fig. 19 bei der Temperatur 0^0 mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre gefüllt und dann die Druckzunahme bei der Erwärmung auf 100^0 beobachtet wurde, während bei der zweiten Versuchsreihe umgekehrt das Gefäss bei 100^0 mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre gefüllt und dann immer bei constantem Volum die Druckabnahme bei der Erkaltung auf 0^0 beobachtet wurde. Die erste dieser Versuchsreihen lieferte ihm die Zahl 0,36679 als Mittel aus 14 Versuchen, die zweite aus 6 Versuchen die Zahl 0,36645 für $100\,\alpha$.

Fig. 20.



Nach derselben Methode, aber mit einer beträchtlich einfachern Form des Apparates hat auch Jolly die Ausdehnung der Luft bestimmt. Da der Jolly'sche Apparat sehr bequem als Luftthermometer gebraucht wird, möge er etwas genauer beschrieben werden[1]). Seine Einrichtung zeigt Fig. 20. Auf einem eisernen Dreifusse erhebt sich eine 1 Meter hohe viereckige Säule von Holz. In die eine der vier Seiten ist eine getheilte spiegelnde Glasplatte eingesetzt, die auf ihrer Rückseite nach dem Liebig'schen Verfahren versilbert ist. An den beiden Seiten der Säule, welche die spiegelnde Fläche schneiden, sind Schlitten auf und nieder zu ver-

1) Jolly hat sein Luftthermometer jetzt auch ausführlich im Jubelbande von Poggendorff's Annalen beschrieben.

schieben. Der eine dieser Schlitten, A, trägt das mit Luft gefüllte Gefäss, dasselbe ist im Wesentlichen so eingerichtet wie das Gefäss des Apparates von Magnus, durch die doppelt gebogene Röhre ab ist die Kugel mit der weitern Röhre r verbunden, welche in eine eiserne mit einem Hahn versehene Fassung eingekittet ist. Diese Fassung wird mit einer Ueberwurfsschraube luftdicht auf die eiserne Fassung der an dem Schlitten A befestigten an beiden Seiten offenen Glasröhre R aufgeschraubt. Das untere Ende dieser Röhre ist durch ein biegsames Kautschukrohr mit der an dem zweiten Schlitten A' befestigten ebenfalls an beiden Enden offenen Glasröhre R' verbunden. Das Kautschukrohr sowie die Röhre R und zum Theil R' sind mit Quecksilber gefüllt.

Die Art, wie der Apparat gebraucht wird, ist folgende. Zunächst wird das Gefäss abc mit Hülfe einer Luftpumpe mit trockener Luft gefüllt, und dann mit geschlossenem Hahn, nachdem der Schlitten A etwa in der Mitte der Säule festgeklemmt, und der Kautschukschlauch sowie die Röhren R und R' mit Quecksilber gefüllt sind, mit der Ueberwurfsschraube an die Fassung der Röhre angeschraubt. Das Gefäss wird dann bis zur Biegung bei a in schmelzendes Eis gesenkt, der Hahn geöffnet und dann durch Heben oder Senken des Schlittens A' bewirkt, dass das Quecksilber in der Röhre r an einem ganz bestimmten Punkte steht. Um diesen Punkt zu markiren, ist oben in der Röhre r eine Spitze von schwarzem Glase eingeschmolzen, und der Schlitten A' wird dann so gestellt, dass die Spitze s und ihr Spiegelbild im Quecksilber sich gerade berühren. Man beobachtet dann die Differenz der Quecksilberstände an der Spitze und in dem Rohre R'. Diese Differenz zu dem Barometerstand addirt, wenn das Quecksilber in R' höher steht, von demselben subtrahirt, wenn das Quecksilber in R' tiefer steht, gibt dann den Druck der in dem Gefässe bei 0^0 abgesperrten Luft.

Man senkt dann die Kugel wieder bis zur Biegung a des Rohres in die Dämpfe des siedenden Wassers und bestimmt ganz in der eben angegebenen Weise den Druck der in dem Gefässe bei 100^0 abgesperrten Luft, wenn das Quecksilber in r bis zur Spitze reicht.

Um nun aus diesen Beobachtungen die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, hat man zu beachten, dass bei der Einstellung des Quecksilbers auf die schwarze Spitze ein merklicher Theil der abgesperrten Luft nicht die Temperatur 0^0 oder 100^0, sondern die Temperatur der Umgebung hat, nämlich die Luft von der Biegung a bis zur Spitze. Man hat deshalb zunächst das Verhältniss der Volumina des Gefässes bis zur Biegung a und des übrigen Theiles von der Biegung a bis zur Spitze zu bestimmen. Man thut das, ehe man das Gefäss einsetzt und die Röhre bei b gebogen hat, indem man das Gefäss einmal mit Quecksilber bis a gefüllt und ein zweites Mal wägt, wenn es bis zur Spitze gefüllt ist. Das Verhältniss der Differenz der beiden Quecksilbergewichte zu dem ersten Quecksilbergewicht gibt sofort das Verhältniss der beiden Volume. Bezeichnet nun V das Volum des Gefässes bis a bei 0^0, v das Volumen der Röhre, β den Ausdehnungscoefficienten des Glases, α den der Luft, ist ferner h der Druck der abgesperrten Luft bei 0^0, H jener bei 100^0, nennen wir t die Temperatur der Umgebung, wenn das Gefäss in schmelzendes Eis, t', wenn es in die Dämpfe des siedenden Wassers eingetaucht ist, und setzen wir schliesslich

das Gewicht von 1 Cc. Luft bei 0^0 und 760^{mm} Druck gleich s, so ist das Gewicht der bei 0^0 in dem Apparate abgesperrten Luft

$$V \cdot s \cdot \frac{h}{760} + v\,(1 + \beta t) \cdot \frac{s}{1 + \alpha t} \cdot \frac{h}{760}\,.$$

Das Gewicht der bei 100^0 abgesperrten Luft ist dagegen

$$V\,(1 + \beta\,100)\,\frac{s}{1 + \alpha\,.\,100} \cdot \frac{H}{760} + v\,(1 + \beta t')\,\frac{s}{1 + \alpha t'} \cdot \frac{H}{760}\,.$$

Da die abgesperrte Luft immer dieselbe ist, so sind diese beiden Gewichte einander gleich; wir haben deshalb die Gleichung

$$V \cdot h + v\,\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot h = V\,\frac{1 + \beta\,.\,100}{1 + \alpha\,.\,100} \cdot H + v\,\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} \cdot H,$$

woraus sich ergibt

$$\alpha\,.\,100 = \frac{(H - h) + \frac{v}{V}\left\{H\,\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} - h\,\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}\right\} + H\,\beta\,100}{h - \frac{v}{V}\left\{H\,\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} - h\,\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}\right\}}\,.$$

Für den Werth von α auf der rechten Seite der Gleichung darf man ohne einen irgend merkbaren Fehler zu begehen 0,00366 einsetzen, besonders da der Einfluss der Glieder, in welchen α vorkommt, wegen der Kleinheit des Quotienten $\frac{v}{V}$ doch nur gering ist.

Eine grosse Anzahl von Versuchen gab Jolly nach mir gemachter Mittheilung genau denselben Werth, den auch Magnus gefunden, nämlich $100\,\alpha = 0{,}36678$ [1]).

Die zuletzt besprochenen Versuche zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten schlagen gegenüber dem von Gay-Lussac angewandten Verfahren einen indirekten Weg ein, sie bestimmen ihn aus der Spannungszunahme, welche die auf constantes Volumen erhaltene Luft bei der Temperaturerhöhung von 0^0 auf 100^0 erfährt, sie beruhen also auf der Voraussetzung, dass das Mariotte'sche Gesetz bei 100^0 strenge gültig sei. Ist das nicht der Fall, und weicht die Luft bei 100^0 in demselben Sinne von dem Mariotte'schen Gesetze ab wie bei niedrigern Temperaturen, so muss der Ausdehnungscoefficient, wenn man die Luft sich ungehindert, das heisst bei constantem Drucke, ausdehnen lässt, grösser sein, als er durch obige Versuche gefunden wird. Man erkennt das leicht auf folgende Weise. Ein Volum Luft v_0 bei 0^0 und unter dem Drucke h wird bei 100^0 gleich v, wenn der Druck derselbe bleibt, so dass

$$v = v_0\,(1 + 100\,\alpha).$$

Wird nun bei 100^0 der Druck auf H erhöht, so wird das Volum wieder v_0. Die Berechnung des Ausdehnungscoefficienten nach den zuletzt besprochenen Methoden von Magnus, Jolly und Regnault setzt nun

$$v\,.\,h = v_0\,.\,H$$

1) Im Jubelbande von Poggendorff's Annalen gibt Jolly als schliesslichen Werth seiner Beobachtungen 0,00366957.

und erhält dann, indem $v = v_0 (1 + 100 \alpha)$ eingesetzt wird,

$$100 \alpha = \frac{H - h}{h}.$$

Weicht aber die Luft bei 100^0 vom Mariotte'schen Gesetze ab, so ist

$$vh > v_0 H \text{ etwa } v \,.\, h = v_0 H (1 + k)$$

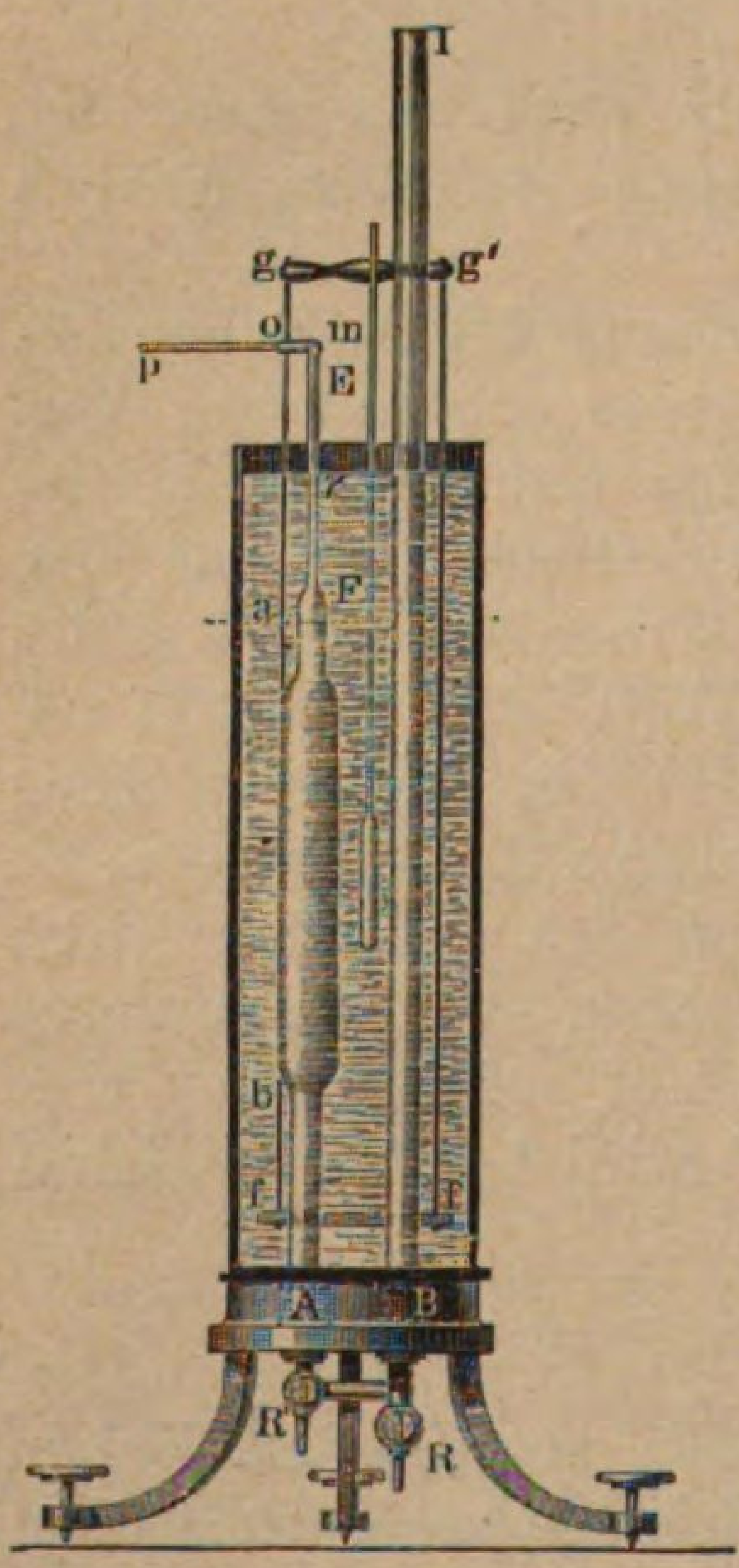
und damit wird

$$100 \alpha = \frac{H (1 + k) - h}{h}.$$

Letzterer Werth von 100α ist aber grösser als ersterer, bei dem die Annahme gemacht ist, dass das Mariotte'sche Gesetz strenge gültig sei. Dieser Werth ist es aber, den wir bei ungehinderter Ausdehnung der Luft beobachten.

Regnault hat deshalb nach einer sehr verbesserten Gay-Lussac'schen Methode den Ausdehnungscoefficienten der Luft auch bei constantem Druck bestimmt[1]). Den von ihm dazu benutzten Apparat zeigt Fig. 21. Das mit Luft gefüllte Gefäss, ein nahe ein Liter fassender Ballon, stand durch das enge Rohr *pm* in Verbindung mit dem einen, innerhalb des Raumes *ab* sorgfältig calibrirten Schenkel des in einem Wasserbade aufgestellten Manometers *M*. Das Manometer wurde dann, während der mit Luft gefüllte Ballon sich im schmelzenden Eise befand, so weit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe in dem verschlossenen Schenkel genau bis zur Marke *a* reichte. Die beiden Schenkel des Manometers standen in Verbindung durch den ┬förmig durchbohrten Hahn *R'*, aus welchem man bei passender Stellung des Hahnes das Quecksilber auch ausfliessen lassen konnte. Ebenso konnte man durch den einfach durchbohrten Hahn *R*, der sich unter dem zweiten Schenkel des Manometers befand, Quecksilber ausfliessen lassen. Mit Hülfe der Hähne wurde dann, wenn die Luft sich ausdehnte, der Stand des Quecksilbers stets so regulirt, dass die Niveaudifferenz des Quecksilbers in beiden Schenkeln, somit der Druck der abgesperrten Luft immer genau derselbe war.

Fig. 21.



Nennen wir V das Volum des Ballons bei 0^0, v das Volum der Röhre und des Manometers bis a, v' das Volum der Röhre und des Manometers bis zu dem Punkte, wo das Quecksilber steht, wenn der Ballon im Dampfe des siedenden Wassers ist, t die Temperatur des Manometers, welcher wir die des capillaren Rohres gleich setzen können, wenn der Ballon im schmelzenden Eise, t', wenn er im Dampfe ist, ferner H und H' den Druck der abgesperrten Luft in beiden Fällen, so haben wir die Gleichung

1) *Regnault*, Relation des expériences etc. Mémoires de l'Acad. T. XXI.

$$\left(V + v\,\frac{1+\beta t}{1+\alpha t}\right) H = \left(V \cdot \frac{1+\beta\,100}{1+\alpha\,100} + v'\,\frac{1+\beta t'}{1+\alpha t'}\right) H'$$

und daraus

$$1 + \alpha\,100 = \frac{H'\,(1+\beta\,100)}{H + \frac{v}{V}\cdot\frac{1+\beta t}{1+\alpha t}\cdot H - \frac{v'}{V}\cdot\frac{1+\beta t'}{1+\alpha t'}\cdot H'},$$

worin man auch hier auf der rechten Seite für α ohne Fehler 0,00366 setzen kann. Als Mittel aus vier Versuchen, welche zwischen 0,36693 und 0,36718 schwankten, erhielt Regnault auf diese Weise $100\,\alpha = 0{,}36706$.

Nehmen wir für den Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volum den von Magnus und Jolly übereinstimmend gefundenen Werth $100\,\alpha' = 0{,}36678$, so erhalten wir für das Verhältniss der beiden Ausdehnungscoefficienten

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = 1{,}00076,$$

ein Beweis, dass auch bei 100^0 die Luft noch in demselben Sinne, wenn auch sehr wenig vom Mariotte'schen Gesetze abweicht als in niederer Temperatur.

Magnus[1]), Regnault[2]) und Jolly[3]) dehnten ihre Versuche auch über andere Gase aus, um den von Gay-Lussac aufgestellten Satz zu prüfen, dass alle Gase bei gleicher Temperaturerhöhung sich um den gleichen Bruchtheil ihres Volumens ausdehnen. Sie fanden denselben nicht bestätigt, sondern fanden analoge Abweichungen, wie die Gase sie vom Mariotte'schen Gesetze zeigen. Diejenigen Gase, deren Volumen durch gesteigerten Druck rascher abnimmt als die atmosphärische Luft, dehnen sich bei gleicher Temperaturerhöhung stärker aus als die Luft und zwar um so stärker, je mehr sie vom Mariotte'schen Gesetze abweichen. Das Wasserstoffgas weicht vom Mariotte'schen Gesetze in dem entgegengesetzten Sinne ab als Luft und die übrigen Gase, sein Volumen nimmt langsamer ab, als die Drucke wachsen; dem entsprechend ist auch sein Ausdehnungscoefficient kleiner.

Regnault hat für die verschiedenen Gase die Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volum und bei constantem Druck gemessen; die letztern sind im Allgemeinen gegenüber den erstern um so grösser, je mehr die Gase von dem Mariotte'schen Gesetze abweichen. Bei dem Wasserstoff sollte der Ausdehnungscoefficient bei constantem Volumen der grössere sein, die Zahlen von Magnus und Jolly sind indess kleiner als die Regnault'sche für constanten Druck; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die letztere zu gross ist, wie auch die Regnault'sche Zahl für constantes Volumen beträchtlich zu gross ist. Die gefundenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LV.

2) *Regnault*, Relations etc. Mémoires de l'Acad. T. XXI. Poggend. Ann. Bd. LVII.

3) An Stelle der in der vorigen Auflage angeführten mir von Herrn Jolly mitgetheilten Werthe sind in der folgenden Tabelle die von demselben im Jubelbande von Poggendorff's Annalen gegebenen Werthe eingesetzt.

Name der Gase	Ausdehnungscoefficienten			
	bei constantem Volumen α' . 100			bei const. Druck α . 100
	Magnus	Jolly	Regnault	Regnault
Wasserstoff	0,365937	0,36562	0,36678	0,36613
Stickstoff	—	0,36677	0,36682	—
Atmosph. Luft	0,36678	0,36695	0,36645	0,36708
Sauerstoff	—	0,36743	—	—
Stickoxydul	—	0,37067	0,36759	0,37195
Kohlenoxyd	—	—	0,36667	0,36688
Kohlensäure	0,369367	0,37060	0,36871	0,37099
Cyan	—	—	0,38290	0,38767
Schweflige Säure	0,385911	—	0,38453	0,39028

In Bezug auf die Ausdehnung der Gase durch die Wärme lässt sich nun noch eine Frage stellen, ob es nämlich von Einfluss auf den Ausdehnungscoefficienten ist, wenn das Volumen Luft, welches bei 0° abgesperrt ist, unter verschiedenem Drucke steht, wenn also die Dichtigkeit des untersuchten Gases verschieden ist. Regnault[1]) hat diese Frage in ausgedehnten Versuchsreihen behandelt, in denen er die Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volumen und auch bei constantem Druck maass, und hat gefunden, dass die Ausdehnung der Gase durch die Wärme mit der Dichtigkeit der Gase um ein Geringes zunimmt. Die für atmosphärische Luft und Kohlensäure bei constantem Volumen von Regnault gefundenen Ausdehnungscoefficienten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Druck bei 0°	Diesem Drucke entsprechende Dichtigkeit, diejenige bei 760mm Druck und 0° = 1	Druck bei 100°	Ausdehnungscoefficient 100 α
	Atmosphärische Luft		
109,72mm	0,1444	149,31mm	0,36482
174,36	0,2294	237,17	0,36513
266,06	0,3501	395,07	0,36542
374,67	0,4930	510,35	0,36587
375,23	0,4937	510,97	0,36572
760,00	1,0000	—	0,36650
1678,40	2,2084	2286,09	0,36760
1692,53	2,2270	2306,23	0,36800
2144,18	2,8213	2924,04	0,36894
3655,56	4,8100	4992,09	0,37091

1) *Regnault*, a. a. O.

Druck bei 0°	Diesem Drucke entsprechende Dichtigkeit, diejenige bei 760mm Druck und 0° = 1	Druck bei 100°	Ausdehnungscoefficient 100 α
	Kohlensäure		
758,47	1,0000	1034,54	0,36856
901,09	1,1879	1230,37	0,36943
1742,73	2,2976	2387,72	0,37523
3589,07	4,7318	4759,03	0,38598

Die bei constantem Druck erhaltenen Werthe sind folgende:

Name der Gase	Druck	Ausdehnungscoeff. 100 . α
Atmosph. Luft	760mm	0,36706
„ „	2525	0,36944
„ „	2620	0,36964
Wasserstoff	760	0,36613
„	2545	0,36616
Kohlensäure	760	0,37099
„	2520	0,38455
Schweflige Säure	760	0,39028
„ „	987	0,39804

Später hat Regnault[1]) für Luft und Kohlensäure noch einige weitere Bestimmungen von α bei constantem Druck bis zu etwa 14m Druck vorgenommen, indem er zwei gleiche Gefässe von Messing, deren Volumverhältnisse bekannt waren, gleichzeitig mit diesen Gasen füllte, während das eine Gefäss auf 0°, das andere auf 100° C. gehalten wurde, und dann das Gewicht der in jedem der Gefässe vorhandenen Luft bestimmte. Ist dann V das Volumen des Gefässes, welches auf 0° erhalten ist, V' jenes des auf 100° erwärmten Gefässes, ist d die Dichtigkeit der Luft bei 0°, x die in beiden Gefässen vorhandene Spannung, k der Ausdehnungscoefficient des Gefässes, p das Gewicht der kalten, p' der auf 100° erhitzten Luft, so ist

$$V . d . \frac{x}{760} = p$$

$$V' . d . \frac{x}{760} \frac{1 + k . 100}{1 + \alpha . 100} = p'$$

$$1 + \alpha\, 100 = \frac{p}{p'} \cdot \frac{V'}{V} (1 + k . 100).$$

1) *Regnault,* Mémoires de l'Acad. T. XXVI. p. 565 ff.

In dieser Weise fand Regnault für Luft bei

1^m	Druck	100 α	= 0,36754
3^m	„	„	= 0,37074
5^m	„	„	= 0,37320
7^m	„	„	= 0,37575
9^m	„	„	= 0,37814
11^m	„	„	= 0,38036
13^m	„	„	= 0,38243;

für Kohlensäure

4^m,29	Druck	100 α	= 0,39956
7^m,38	„	„	= 0,42269
9^m,24	„	„	= 0,44081
13^m,23	„	„	= 0,48577.

Vergleicht man die Zunahme der Ausdehnungscoefficienten, welche sich für die verschiedenen Gase bei wachsendem Drucke zeigt, so erkennt man, dass sie bei gleicher Zunahme des Druckes um so stärker ist, je mehr die Gase von dem Mariotte'schen Gesetze abweichen, je grösser also die Ausdehnungscoefficienten unter dem Drucke einer Atmosphäre sind. Der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs bleibt bei einer Druckvermehrung auf das Vierfache constant, der der Luft wächst von 367 bis 369, der der Kohlensäure von 371 bis 384, noch rascher wächst der Ausdehnungscoefficient der schwefligen Säure. Regnault schliesst daraus, dass bei einer gewissen sehr kleinen Dichtigkeit die Ausdehnungscoefficienten der Gase alle einen und denselben Werth haben. Man kann daher das Gay-Lussac'sche Gesetz, dass alle Gase den gleichen Ausdehnungscoefficienten besitzen, als ein Gesetz ansehen, dem sich die Gase mit abnehmender Dichtigkeit annähern, als ein Gesetz, welches wie das Mariotte'sche für einen idealen Gaszustand gilt. Den Werth dieses Ausdehnungscoefficienten können wir annähernd berechnen, wenn wir die Annahme machen, dass die Zunahme der Ausdehnungscoefficienten jener der Dichtigkeit proportional sei, wenn wir somit für irgend einen Druck h setzen

$$\alpha = \alpha_0 + \beta h.$$

Sind dann für zwei Drucke h_1 und h_2 die Ausdehnungscoefficienten α_1 und α_2, so folgt

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_1 h_2 - \alpha_2 h_1}{h_2 - h_1}.$$

In dieser Weise ergeben sich die Werthe von α_0 für

Luft	= 0,36600
Kohlensäure	= 0,36511
Schweflige Säure	= 0,36430,

woraus sich im Mittel 0,36514 ergibt, ein Werth, welcher dem von Jolly gefundenen Ausdehnungscoefficienten des Wasserstoffs sehr nahe kommt.

Es erübrigt in Bezug auf die Ausdehnung der Gase nun noch die Frage, wie sich die Ausdehnungscoefficienten der Gase in den verschiedenen Temperaturen verhalten, ob sie mit steigender Temperatur zunehmen, abnehmen oder constant bleiben. Es ist leicht ersichtlich, dass die Beantwortung dieser Frage davon abhängt, nach welchem Thermometer wir die Temperatur messen. Messen wir dieselbe mit dem Quecksilberthermometer oder mit irgend einem andern Körper, so nehmen die Ausdehnungscoefficienten mit steigender Temperatur ab, da, wie bereits gezeigt ist, die Ausdehnungen aller Körper rascher wachsen als die an dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen. Es kann also nur noch fraglich sein, ob die Ausdehnungscoefficienten der Gase constant sind, wenn wir die Temperatur an einem mit irgend einem Gase gefüllten Thermometer messen.

Regnault hat diese Frage durch einige Versuche zu beantworten gesucht, die wir im nächsten Paragraphen besprechen werden; es ergibt sich aus denselben, dass wenn wir die Temperatur mit einem Luftthermometer messen, der Ausdehnungscoefficient der Luft unter jedem Drucke und ebenso der des Wasserstoffs und der Kohlensäure bis 350^0 constant ist, dass dagegen der Ausdehnungscoefficient der schwefligen Säure mit steigender Temperatur nicht unbeträchtlich kleiner wird. Die von Regnault gefundenen mittlern Ausdehnungscoefficienten der schwefligen Säure sind folgende

von 0^0 bis 98^0	ist $\alpha = 0{,}003825$	von 0^0 bis 257,2	ist $\alpha = 0{,}003792$
„ „ „ 102,5	ist $\alpha = 0{,}003822$	„ „ „ 299,9	ist $\alpha = 0{,}003791$
„ „ „ 185,4	ist $\alpha = 0{,}003799$	„ „ „ 310,3	ist $\alpha = 0{,}003789.$

Aehnliche Resultate für die schweflige Säure erhielt Amagat[1]), welcher nach der ersten Methode von Regnault die Ausdehnung der schwefligen Säure mit derjenigen der Luft verglich. Indem er den Ausdehnungscoefficienten der Luft constant und gleich 0,00367 setzte, erhielt er für die Ausdehnungscoefficienten der schwefligen Säure folgende Werthe:

zwischen 10^0 und 60^0	ist $\alpha = 0{,}003904$
„ „ „ 100^0	„ „ „ 0,003863
„ „ „ 150^0	„ „ „ 0,003832
„ „ „ 200^0	„ „ „ 0,003812
„ „ „ 250^0	„ „ „ 0,003798

Auch für die Kohlensäure constatirte Amagat eine geringe Abnahme des Ausdehnungscoefficienten, die von ihm erhaltenen Werthe sind

zwischen 0^0 und 50^0	. . $\alpha = 0{,}003714$
„ 0^0 „ 100^0	„ „ 0,003711
„ 0^0 „ 150^0	„ „ 0,003706
„ 0^0 „ 200^0	„ „ 0,003704
„ 0^0 „ 250^0	„ „ 0,0037028.

1) *Amagat,* Annales de chim. et de phys. IV. Série T. XXIX.

Es ergibt sich somit, dass der Ausdehnungscoefficient der Gase, welche einen grössern Ausdehnungscoefficienten als die Luft besitzen, mit steigender Temperatur kleiner wird. Noch deutlicher tritt diese Abnahme hervor, wenn wir statt der mittlern die wahren Ausdehnungscoefficienten zu bestimmen versuchen. Die Werthe von α für die Kohlensäure lassen sich darstellen durch die Gleichung

$$\alpha = 0{,}003718 - 0{,}00000007t$$

die wahren Ausdehnungscoefficienten somit durch

$$\beta = 0{,}003718 - 0{,}00000014t;$$

für 250^0 wird somit $\beta = 0{,}003683$, ein Werth, der nur wenig mehr grösser ist als der Ausdehnungscoefficient der Luft.

Es ist demnach wahrscheinlich, dass auch mit steigender Temperatur die Ausdehnungscoefficienten sich der eben erwähnten Grenze nähern. Wir werden auf diese Frage nochmals bei Besprechung der Dämpfe zurückkommen.

§. 12.

Vergleichung der Thermometer. Wir bemerkten am Schlusse des §. 4, dass wir jede Substanz als Thermometer anwenden könnten, und dass wir ein jedes solches Thermometer wie das Quecksilber- und Luftthermometer graduiren können, so dass es im schmelzenden Eise die Temperatur 0^0, in den Dämpfen des siedenden Wassers die Temperatur 100^0 anzeigt, dass wir aber dadurch nicht sicher seien, ob auch in andern Temperaturen die Angaben der Thermometer dieselben seien. In den letzten Paragraphen haben wir nun die Ausdehnung der verschiedensten Körper mit einander verglichen, wir können daher jetzt die damals noch offen gelassene Frage beantworten. Zuvor wollen wir es jedoch nochmals betonen, dass das Maass der Temperatur nur ein rein conventionelles Maass ist, und dass dasselbe absolut gar nichts über die einem Körper zugeführte Wärmemenge aussagt, dass durchaus nicht geschlossen werden darf, wenn durch eine gewisse Erwärmung die Temperatur eines Körpers auf 10^0, durch eine andere auf 20^0 gebracht ist, dass dem Körper in dem letzten Falle die doppelte Menge Wärme zugeführt worden sei, als in dem ersten Falle. Im Gegentheil, letzteres ist wohl niemals der Fall, es wird im Allgemeinen eine andere Wärmemenge nothwendig sein, um die Temperatur eines Körpers von 0^0 auf 10^0 zu bringen, als sie von 10^0 auf 20^0 zu erhöhen. Man hat früher vielfach angenommen, dass die Ausdehnung der Körper der Zunahme der in ihnen enthaltenen Wärme proportional sei, und als man dann erkannte, dass das Ausdehnungsgesetz für jede Substanz ein individuelles sei, sich schliesslich darauf beschränkt, diesen Satz für die Gase als gültig anzunehmen, da bei diesen das Volumen, welches sie ausfüllen, nur von dem Drucke abhängt, unter welchem sie stehen, und der Temperatur, welche sie besitzen. Indess auch für diese musste man diese Hypothese fallen lassen, seit Magnus und Regnault nachgewiesen hatten, dass auch bei den Gasen die Ausdehnung abhängt von der Natur der Gase und ihrer Dichtigkeit. Wenn es sich daher bei der Vergleichung der Thermometer darum handelt, zu entscheiden, welches Thermometer wir zur Bestimmung der

Temperaturen anwenden wollen, so haben wir uns dabei durchaus nicht von theoretischen Gesichtspunkten leiten zu lassen, sondern nur davon, dass die verschiedenen Exemplare des gewählten Thermometers vollkommen vergleichbare Resultate liefern, das heisst, dass sie derselben Temperatur ausgesetzt auch immer dieselbe Anzahl von Graden angeben.

Stellen wir nun die Frage allgemein so, ob die verschiedenen Thermometer, seien sie aus festen, flüssigen oder gasförmigen Körpern hergestellt, dieselbe Anzahl von Graden anzeigen, wenn wir sie nach den beiden festen Punkten, dem des schmelzendeu Eises und dem des unter einem Druck von 760^{mm} Quecksilber siedenden Wassers graduiren, und als einen Grad jene Temperaturerhöhung ansehen, welche das wirkliche oder scheinbare Volumen der Körper um den hundertsten Theil desjenigen Raumes vergrössert, um welchen dasselbe bei der Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte vergrössert wird, so beantworten uns die in den vorigen Paragraphen mitgetheilten Erfahrungen diese Frage mit Nein. Denn vergleichen wir die Ausdehnung der verschiedenen Körper mit dem Quecksilberthermometer, so ist für alle Körper ausser den Gasen, und vergleichen wir die Ausdehnung mit dem Luftthermometer für alle, die Ausdehnung δ_t dargestellt durch die Gleichung

$$\delta_t = at + bt^2 + ct^3,$$

wo für jeden Körper die Werthe von a, b, c verschieden sind. Wählen wir aber einen Körper zum Thermometer, so beobachten wir die Ausdehnung des Körpers δ_{100}, bestimmen den mittlern Ausdehnungscoefficienten $0{,}01 . \delta_{100} = \alpha$, und leiten dann aus einer beobachteten Ausdehnung δ_t als Temperatur, welche diese Ausdehnung von 0 an hervorgebracht hat, ab

$$t' = \frac{\delta_t}{\alpha},$$

wo dann t' die von diesem Körper angezeigte Temperatur bedeutet. Dieser Werth von t' würde aber ein ganz anderer sein als der aus obiger Gleichung berechnete und zwar für jeden Körper ein verschiedener, denn er setzt voraus, dass die Ausdehnung der Temperatur proportional sei. Auch die verschiedenen Quecksilberthermometer sind darnach nicht mit einander vergleichbar. Denn bei den Quecksilberthermometern beobachten wir die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, welche nahezu gleich ist der Differenz zwischen der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und derjenigen des Glases. Die Ausdehnung des Quecksilbers ist zwar immer dieselbe, aber diejenige der verschiedenen Gläser ist einander nicht proportional, das heisst, wenn durch eine bestimmte Temperaturerhöhung sich das Volumen eines Thermometers um einen bestimmten Bruchtheil vergrössert hat, so hat das Volumen eines andern um etwas mehr oder weniger zugenommen. Bei gleicher absoluter Ausdehnung des Quecksilbers wird die scheinbare Ausdehnung in einem sich stärker ausdehnenden Glase aber kleiner sein, somit ein aus solchem Glase verfertigtes Thermometer gegen eins, dessen Glas sich schwächer ausdehnt, zurückbleiben.

Gleiches gilt strenge genommen auch von den Luftthermometern, wenn wir die Temperaturen aus der scheinbaren Ausdehnung der Luft

bestimmen, oder auch wenn wir die Ausdehnung des Glases mit einem constanten Ausdehnungscoefficienten in Betracht ziehen, so dass es strenge genommen überhaupt nicht zwei vergleichbare Thermometer gibt, wenn sie nicht genau aus derselben Substanz construirt sind.

In der Praxis stellt sich die Sache indess nicht so schlimm, wir können durch eine Vergleichung der verschiedenen Thermometer leicht zeigen, dass wir sehr wohl vergleichbare, also allgemein gültige Temperaturangaben erhalten können.

Betrachten wir zunächst die Luftthermometer. Dasselbe Verfahren, welches man anwandte, um die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, kann zur Bestimmung der Temperaturen dienen. Nach der ersten Methode füllen wir ein Glasgefäss mit trockner Luft bei der Temperatur T, schmelzen es zu, öffnen es unter Quecksilber, und lassen, während das Gefäss auf 0^0 abgekühlt wird, Quecksilber in dasselbe aufsteigen. Wir beobachten die Barometerstände, die Höhe der in das Gefäss gehobenen Quecksilbersäule und bestimmen dann aus dem Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers das Volumen der Luft bei 0^0, welches das ganze Gefäss bei T^0 ausfüllte. Aus dem bekannten mittlern Ausdehnungscoefficienten des Glases β und demjenigen der Luft berechnen wir dann aus der auf Seite 90 angegebenen Gleichung durch Auflösung nach T die Temperatur T. Behalten wir ganz die dort gewählte Bezeichnung bei, nur mit dem Unterschiede, dass T jetzt nicht die bekannte Siedetemperatur des Wassers, sondern die gesuchte Temperatur ist, so ergibt sich T aus der Gleichung

$$1 + \alpha T = \frac{P(1 + \beta T) \,.\, H}{(P - p)\,(H' - h)},$$

nämlich

$$T = \frac{P \,.\, H - (P - p)\,(H' - h)}{\alpha\,(P - p)\,(H' - h) - \beta\, P H}.$$

Bequemer in der Anwendung zur Bestimmung der Temperatur ist der Apparat von Magnus. Auch dort verfährt man zur Bestimmung von T gerade so, wie zur Untersuchung des Ausdehnungscoefficienten. Man bringt das Luftgefäss zunächst in schmelzendes Eis und beobachtet sowohl den Barometerstand, als die Differenz der Quecksilbersäulen in dem zum Glasgefäss führenden Rohre und dem an beiden Seiten offenen Barometerrohre DE Fig. 19, somit den Druck, unter welchem die Luft bei 0^0 im Gefässe KK abgesperrt ist. Darauf bringt man das Glasgefäss in den Raum, dessen Temperatur untersucht werden soll, und macht dieselben Beobachtungen. Wenden wir auch hier ganz dieselben Bezeichnungen an, wie zur Berechnung der Versuche von Magnus zur Bestimmung der Ausdehnung der Luft, so erhalten wir die Temperatur T aus der Gleichung

$$1 + \alpha T = \frac{h' + H' - e}{h + H - e}(1 + \beta T),$$

somit

$$T = \frac{(h' - h) + (H' - H)}{\alpha\,(h + H) - \beta\,(h' + H') - (\alpha - \beta) \,.\, e}.$$

Es ist zu bemerken, dass bei einem und demselben Luftthermometer

dieser Art die Beobachtung bei 0^0 nur ein für allemal gemacht zu werden braucht, da die Grösse $h + H - e$, der Druck, unter welchem die Luft bei 0^0 abgesperrt ist, durchaus constant ist; ändert sich der Barometerstand H, so ändert sich h genau um dieselbe Grösse im entgegengesetzten Sinne.

Ganz ebenso erhalten wir die Temperatur mit dem Jolly'schen Luftthermometer, indem wir in der Gleichung für 100 α die Temperatur 100 rechts und links durch T ersetzen und dann die Gleichung nach T auflösen. Die Gleichung wird dann

$$T = \frac{(H - h) + \frac{v}{V}\left\{H\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} - h\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}\right\}}{\alpha\left[h - \frac{v}{V}\left\{H\frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} - h\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}\right\}\right] - H . \beta}.$$

Auch hier ist die Bestimmung der Druckhöhe h bei 0^0 nur einmal zu machen, und überhaupt bei einer einmal gemachten Füllung eine Tabelle zu entwerfen, so dass man nicht bei jeder Beobachtung die ganze nicht gerade kurze Rechnung machen muss.

Bei dieser Berechnung der Temperatur setzen wir, wie man sieht, die Ausdehnung des Glases derjenigen der Luft proportional, indem wir β constant setzen. Da nun das Ausdehnungsgesetz der verschiedenen Gläser verschieden ist, so kann in den von verschiedenen Luftthermometern in derselben Temperatur angegebenen Werthen von T durch diese Annahme, aber auch nur durch diese eine Verschiedenheit eintreten, wenigstens wenn wir den anfänglichen Druck $h + H - e$ immer gleich setzen. Indess wenn man beachtet, dass β im Allgemeinen nur ungefähr $^1/_{170}$ von α ist, so wird man erkennen, dass eine Verschiedenheit in der Aenderung von β nur von verschwindendem Einflusse sein kann.

Das haben auch die Versuche von Regnault ergeben, welche zeigten, dass ein Luftthermometer aus Krystallglas bis gegen 200^0 genau ebenso geht, als eines aus gewöhnlichem Glase[1]), und dass bei 350^0 der Unterschied beider erst $0^0,5$ beträgt.

Ebendieselben Versuche haben aber auch Regnault gezeigt, dass es gleichgültig ist, welche Dichtigkeit man der anfangs bei 0^0 in dem Gefässe abgesperrten Luft gibt, dass alle Luftthermometer denselben Temperaturen ausgesetzt vollkommen identische Resultate geben, um so mehr noch, wenn man nach den verschiedenen Anfangsdrucken $h + H - e$ den Ausdehnungscoefficienten der Luft den von ihm gefundenen Werthen gemäss nimmt. So gaben ihm 2 Thermometer in demselben Oelbade folgende Temperaturen:

---

1) *Regnault,* Relation des expériences cet. De la mesure des Températures. Mémoires de l'Acad. T. XXI. p. 180 ff.

$h + H - e = 762{,}75^{mm}$	$h + H - e = 438{,}13^{mm}$	
$\alpha = 0{,}003665$	$\alpha = 0{,}003665$	$\alpha = 0{,}0036632$
0^0	0^0	0^0
204,60	204,43	204,53
218,46	218,33	218,44
232,00	232,05	232,16
274,64	274,37	274,51
289,83	289,75	289,90
311,36	311,38	311,35.

Aehnliche Resultate erhielt er bei der Vergleichung zweier Thermometer, in deren einem $h + H - e = 750{,}9^{mm}$, in deren anderem $h + H - e = 1486{,}58^{mm}$ war.

Wir schliessen aus diesen Versuchen, dass das Ausdehnungsgesetz der Luft durch die Wärme dasselbe ist, welches auch die Dichtigkeit derselben ist, und weiter, dass alle Luftthermometer wenigstens bis zu den Temperaturen 300—400^0 vollkommen vergleichbare Resultate liefern.

Regnault dehnte seine Vergleichungen auch auf mit andern Gasen gefülllte Thermometer aus, und fand, dass mit Wasserstoffgas oder Kohlensäure gefüllte Thermometer, wenn wir die Temperaturen mit den für diese Gase gültigen Werthen von α berechnen, ebenfalls genau dieselben Werthe für T liefern als die Luftthermometer; bei dem Wasserstoffthermometer legte er den von Magnus gefundenen Werth von α zu Grunde, bei dem Kohlensäurethermometer den etwas grössern Werth α gleich 0,003695.

Es folgt also, dass das Ausdehnungsgesetz dieser Gase durch die Wärme genau gleich ist demjenigen der Luft, oder dass nach Graden des Luftthermometers das Volumen dieser Gase bei irgend einer Temperatur T ist

$$v_T = v_0 (1 + \alpha T).$$

Es gilt das jedoch nicht für alle Gase; der mittlere Ausdehnungscoefficient der schwefligen Säure nimmt merklich mit der nach dem Luftthermometer gemessenen Temperatur ab.

Es ergibt sich das aus folgender Vergleichung der Temperaturen eines mit Luft und eines mit schwefliger Säure gefüllten Thermometers.

Luftthermometer	Therm. mit schwefl. Säure
$h + H + e = 762{,}17$	$h + H + e = 751{,}47$
$\alpha = 0{,}003665$	$\alpha = 0{,}003825$
0^0	0^0
92,63	92,63
98,12	98,12
102,45	102,38
185,42	184,20
257,17	254,93
299,90	297,18
310,31	307,41.

Die sich daraus ergebenden Ausdehnungscoefficienten der schwefligen Säure haben wir bereits im vorigen Paragraphen angegeben.

Es folgt aus alle dem, dass Thermometer, von denen die Temperatur durch die Ausdehnung der Luft oder des Wasserstoffs oder auch der Kohlensäure gemessen wird, in allen Temperaturen vollkommen vergleichbare, somit allgemein gültige Resultate liefern. Zur Erreichung der äussersten Genauigkeit wird man aber auch beim Luftthermometer zur Berechnung der Temperatur den Ausdehnungscoefficienten des Glases nicht constant, sondern mit steigender Temperatur wachsend setzen.

Anders ist es bei den Quecksilberthermometern; diese geben weder unter sich noch mit dem Luftthermometer übereinstimmende Resultate. Dort werden die Temperaturen durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, also die Differenz zwischen der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und derjenigen des Glases gemessen. Die Ausdehnung des Glases ist nun durchschnittlich $^1/_7$ derjenigen des Quecksilbers, deshalb lässt sich von vornherein erwarten, dass eine Verschiedenheit in dem Ausdehnungsgesetz der Gläser einen merklich verschiedenen Gang der Thermometer zur Folge haben kann. Indess tritt diese Verschiedenheit bei Anwendung des fast immer zu Thermometern gebrauchten Natronglases in Temperaturen bis 100^0 nur wenig hervor, erst in Temperaturen über 100^0 wird dieser Unterschied bedeutender; er nimmt zu, je höher die Temperatur steigt; wir werden demnächst die Unterschiede verschiedener Thermometer in einer Tabelle zusammenstellen.

In welcher Weise die Temperaturangabe eines Quecksilberthermometers von der des Luftthermometers abweicht, das hängt wesentlich ab von dem Ausdehnungsgesetz des zur Herstellung des Thermometers angewandten Glases. Ist $\varDelta_t$ die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Thermometer von 0^0 bis t^0 und δ der hundertste Theil der Ausdehnung von 0^0 bis 100^0, so ist die Temperatur am Quecksilberthermometer

$$t = \frac{\varDelta_t}{\delta}.$$

Ist nun die absolute Ausdehnung des Quecksilbers α_t, die des Glases β_t, so können wir mit hinreichender Genauigkeit setzen

$$\varDelta_t = \alpha_t - \beta_t.$$

Messen wir nun die Temperatur mit dem Luftthermometer, so können wir schreiben, wenn wir die Angabe desselben mit τ bezeichnen,

$$\alpha_t = a\tau + b\tau^2 + c\tau^3$$

und

$$\beta_t = a_1\tau + b_1\tau^2 + c_1\tau^3,$$

somit

$$\varDelta_t = (a - a_1)\,\tau + (b - b_1)\,\tau^2 + (c - c_1)\,\tau^3.$$

Würde nun in einem speciellen Falle $b = b_1$ und $c = c_1$, so würde

$$\varDelta_{100} = (a - a_1)\,100$$

$$\delta = \frac{\varDelta_{100}}{100} = a - a_1$$

und damit die Temperatur des Quecksilberthermometers genau derjenigen, welche das Luftthermometer angibt, gleich sein.

Wenn das nicht der Fall ist, so müssen die Thermometer in allen Temperaturen ausser bei 0^0 und 100^0 von dem Luftthermometer abweichen; die Art und Grösse der Abweichung hängt von dem Vorzeichen und Werth der Coefficienten $b - b_1$ und $c - c_1$ ab, somit wesentlich von dem Ausdehnungsgesetz des Glases, aus welchem das Thermometer gefertigt ist. Ist $b > b_1$, somit der zweite Coefficient positiv, so wird zwischen 0^0 und 100^0 das Quecksilberthermometer tiefer stehen als das Luftthermometer, oberhalb 100^0 steht es dagegen, wenn, was wohl stets der Fall sein wird, $c - c_1$ positiv ist, stets höher als das Luftthermometer. Ist dagegen $b_1 > b$, somit $b - b_1$ negativ, so muss das Quecksilberthermometer zwischen 0^0 und 100^0 und dann wieder über 100^0 so lange bis

$$(b_1 - b)\,\tau^2 = (c - c_1)\,\tau^3$$

höhere Temperaturen anzeigen als das Luftthermometer.

In der That ergibt sich nun aus den Versuchen Regnault's [1]) sowohl, als aus den sorgfältig durchgeführten Versuchen Recknagel's [2]), dass die Quecksilberthermometer in allen Temperaturen in ihren Angaben von dem Luftthermometer abweichen. Regnault's Beobachtungen beziehen sich besonders auf die Temperaturen über 100^0, während Recknagel's Beobachtungen besonders die Temperaturen zwischen 0^0 und 100^0 umfassen. Recknagel gibt für die correspondirenden Temperaturen eines aus ordinärem Natronglase gefertigten Thermometers und des Luftthermometers folgende Zahlen:

Temperaturangabe des Luftherm.	Temperaturangabe des Quecksilbertherm.	Temperaturangabe des Luftherm.	Temperaturangabe des Quecksilbertherm.
0^0	0^0	60^0	$60^0,18$
10^0	$10^0,08$	70^0	$70^0,14$
20^0	$20^0,14$	80^0	$80^0,10$
30^0	$30^0,18$	90^0	$90^0,05$
40^0	$40^0,20$	100^0	100^0
50^0	$50^0,20$		

Aus diesem Gange des Quecksilberthermometers ergibt sich, dass bei diesem Thermometer das zweite Glied in dem oben hingeschriebenen Ausdrucke negativ ist, und dass innerhalb dieser Temperaturen

$$(b_1 - b)\,\tau^2 > (c - c_1)\,\tau^3.$$

Würde nun, wie Regnault aus seinen Versuchen ableitete, die Ausdehnung des Quecksilbers durch eine zweigliedrige Formel

$$\alpha_t = a\tau + b\tau^2$$

sich darstellen lassen, so dass also $c = 0$ wäre, so würde die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers gegeben durch

$$\Delta_t = (a - a_1)\,\tau - (b_1 - b)\,\tau^2 - c_1\tau^3,$$

es müsste somit in allen Temperaturen über 100^0 das Quecksilberthermometer tiefer stehen als das Luftthermometer. Dem entsprechen nun aber

1) *Regnault,* Mémoires de l'Acad. T. XXI. p. 226ff.
2) *Recknagel,* Poggend. Ann. Bd. CXXIII.

die übereinstimmenden Versuche von Regnault[1]) und Magnus[2]) über den Gang der Quecksilberthermometer keineswegs, aus denselben ergibt sich, dass in Temperaturen über 100^0 die Angaben der Quecksilberthermometer zum Theil höher, zum Theil anfangs tiefer, dann aber in höhern Temperaturen höher werden als diejenigen der Luftthermometer. Von den in folgender Tabelle mitgetheilten Zahlen sind die von Magnus an einem halb Kali- halb Natron-Glas, wahrscheinlich Thüringer, erhalten, die von Regnault benutzten Gläser sind über jeder Columne näher bezeichnet. Das Krystallglas ist ein Bleiglas mit ungefähr 34 Procent Bleioxyd, das ordinäre Glas ist ein sehr kieselsäurereiches Natronglas, ähnlich war das grüne Glas zusammengesetzt, während das schwedische Glas ein Kaliglas ist.

Angabe des Luftherm.	Angaben der Thermometer				
	von Magnus	aus Krystall von Choisy-le-Roy	aus ordinärem Glas	aus grünem Glas	aus schwedischem Glas
100^0	100^0	100^0	100^0	100^0	100^0
130	—	130,20	129,91	130,14	130,07
150	151,26	150,40	149,80	150,30	150,15
180	—	180,80	179,63	180,60	180,33
200	202,54	201,25	199,70	200,80	200,50
230	—	232,16	229,85	231,42	230,99
250	254,68	253,00	250,05	251,85	251,44
280	—	284,48	280,52	282,85	—
300	305,59	305,72	301,08	—	—
330	339,97	338,22	332,40	—	—
350	—	360,50	354,00	—	—

Man sieht, wie die Angaben der verschiedenen Thermometer mit steigender Temperatur immer ungleicher werden, so dass bei genauern Versuchen die Angaben der Quecksilberthermometer nicht mehr vergleichbar, somit unbestimmt sind. Man muss daher die Temperaturen immer nach Graden des Luftthermometers angeben. Indess kann man sich doch dazu der Quecksilberthermometer bedienen, indem man dieselben nach dem Luftthermometer graduirt. Es bedarf dazu aber für jedes Thermometer einer Versuchsreihe, indem man eine Anzahl Vergleichungen anstellt. Diese Vergleichung muss sich auch auf die Temperaturen zwischen 0^0 und 100^0 erstrecken, da einmal die Versuche von Recknagel beweisen, dass in diesen Temperaturen der Unterschied zwischen Quecksilber- und Luftthermometer keineswegs zu vernachlässigen ist, und da andererseits die Verschiedenheit in dem Gange der Thermometer über 100^0 beweist, dass dieselben auch zwischen 0^0 und 100^0 nicht übereinstimmen können. So muss man aus dem Gange des Thermometers aus Krystallglas schliessen, dass für dieses $b - b_1$ positiv ist, so dass dieses Thermometer zwischen 0^0 und 100^0 tiefer steht

1) *Regnault*, a. a. O. Mém. de l'Acad. T. XXI.
2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LVII.

als das Luftthermometer[1]). Daraus kann man dann mit Hülfe einer Interpolationsformel alle Angaben des Quecksilberthermometers auf solche des Luftthermometers reduciren. Es wird das sogar im Allgemeinen das Bequemste sein, da es zur Temperaturbestimmung mit dem Luftthermometer jedesmal eines eigenen Versuches bedarf.

Wenn man in dieser Weise durch eine hinreichende Anzahl von Versuchen für jedes Quecksilberthermometer die Elemente zu einer Graduirung nach Graden des Luftthermometers beschafft, so erreicht man genauere Resultate als durch die sorgfältigste Calibrirung, und deshalb sollte zu genauen physikalischen Messungen kein Thermometer gebraucht werden, welches nicht für die ganze Länge seiner Skala nach dem Luftthermometer graduirt ist.

Der Gang des Thermometers aus ordinärem Glase schon in der letzten Tabelle, noch mehr aber in Verbindung mit den Zahlen von Recknagel, mit denen die wenigen Beobachtungen Regnault's zwischen 0^0 und 100^0 an denselben Thermometern, mit welchen die in der Tabelle enthaltenen Zahlen erhalten wurden, übereinstimmen, zeigen, dass die Regnault'sche Gleichung für die Ausdehnung des Quecksilbers nicht ausreichend ist. Denn da die Curve, welche die Temperaturen des Quecksilberthermometers verglichen mit denen des Luftthermometers angibt, die hierbei als Abscissenaxe genommenen Temperaturen des Luftthermometers dreimal schneidet, bei 0^0, bei 100^0 und bei etwa 250^0, so kann die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, bezogen auf die Temperatur des Luftthermometers nur durch eine Gleichung von der Form

$$\Delta_t = (a - a')\,t + (b - b')\,t^2 + (c - c')\,t^3$$

dargestellt werden. Dasselbe gilt dann auch von der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers, die wir erhalten, wenn in dieser Gleichung a' und b' gleich Null gesetzt werden. Recknagel hat deshalb aus seinen und Regnault's thermometrischen Versuchen, bei welch letztern das Volumen des Gefässes bei 0^0 sowie die Ausdehnung des Glases gegeben ist, die Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers neu berechnet und von denselben folgende Tabelle gegeben[2]).

Temperatur nach dem Luftherm. T	Mittlerer Ausdehnungs-coefficient von $0 - T$	Temperatur nach dem Luftherm. T	Mittlerer Ausdehnungs-coefficient von $0 - T$
10^0	0,00018038	110^0	0,00018174
20	0,00018047	120	0,00018198
30	0,00018057	130	0,00018222
40	0,00018068	140	0,00018246
50	0,00018079	150	0,00018270
60	0,00018091	160	0,00018295
70	0,00018104	170	0,00018321
80	0,00018119	180	0,00018348
90	0,00018135	190	0,00018376
100	0,00018153	200	0,00018405

1) Eine genauere Untersuchung des Ganges der von Regnault verglichenen Quecksilberthermometer hat vor kurzem Bosscha durchgeführt. Poggend. Ann. Erg.-Bd. V.
2) *Recknagel*, Poggend. Ann. Bd. CXXIII.

Dieser Gang der Ausdehnungscoefficienten lässt sich mit grosser Genauigkeit darstellen durch die Gleichung

$$\frac{\alpha_t}{T} = 0{,}00018018 + 0{,}0000000094\,T + 0{,}00000000005\,T^2.$$

Da indessen die Versuche, welche Regnault zur Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers angestellt, jedenfalls genauer und viel zahlreicher sind als die zur Vergleichung der Thermometer angestellten, so ist die von uns §. 5 abgeleitete Interpolationsformel dieser letztern vorzuziehen.

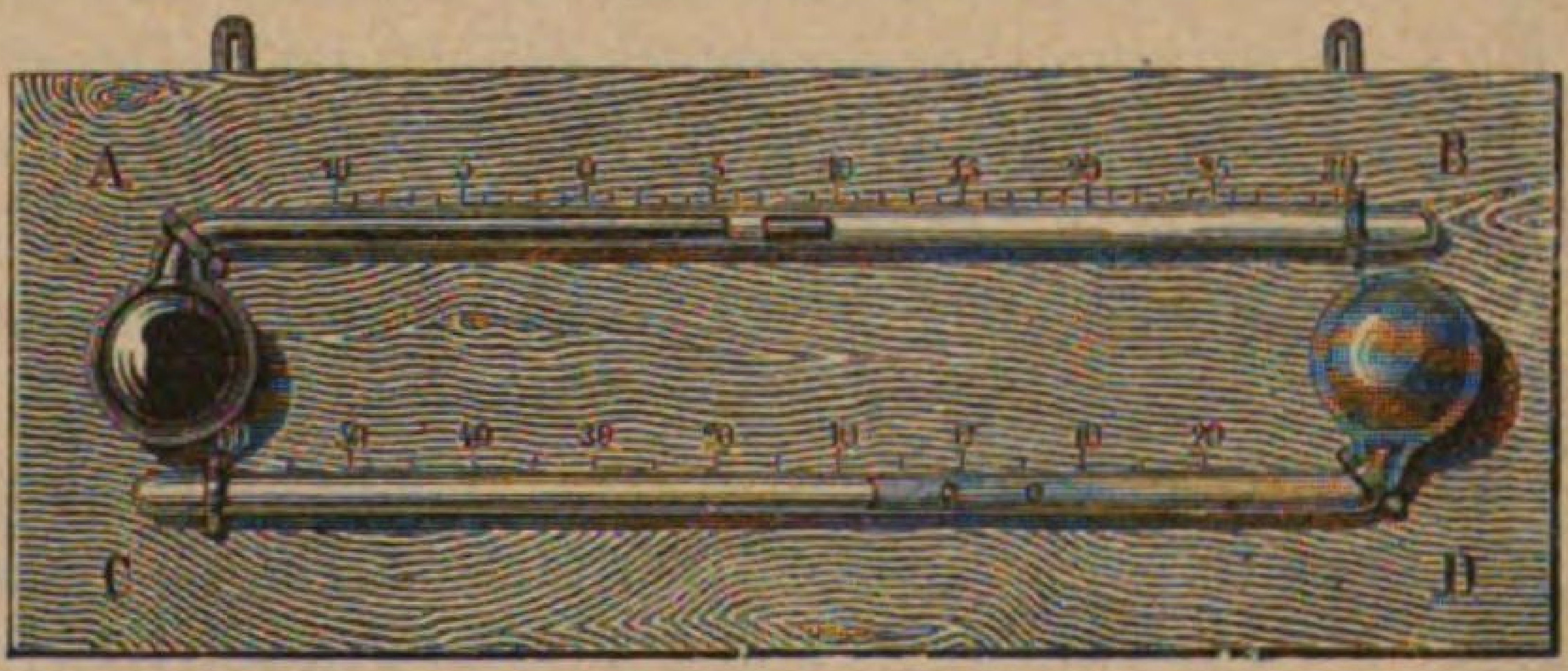
Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Vergleichung der Thermometer ein ausgezeichnetes Mittel ist, wenn man die absolute Ausdehnung des Quecksilbers kennt, jene des Glases zu ermitteln. Bosscha hat in dieser Weise die Regnault'schen Beobachtungen benutzt[1]), und gezeigt, dass nicht nur die absolute Ausdehnung der verschiedenen Gläser beträchtlich verschieden sein kann, sondern dass auch der Gang der Ausdehnung ein wesentlich anderer sein kann, es kann b' positiv oder negativ sein, und bei einigen Gläsern hat auch c' einen nicht unbeträchtlichen Werth.

§. 13.

Beschreibung einiger Thermometer. Maximum- und Minimumthermometer. Es ist in vielen Fällen, besonders zu meteorologischen Beobachtungen wünschenswerth, die höchste oder die tiefste Temperatur zu kennen, welche an irgend einer Stelle, oder in irgend einem Zeitraum vorkommt, ohne dass man im Stande ist, selbst durch fortgesetzte Beobachtungen dieselbe zu bestimmen. Zu dem Zwecke sind eine Anzahl selbstregistrirender Apparate construirt worden, welche die höchste oder tiefste Temperatur, welcher sie ausgesetzt sind, angeben, oder durch einen einfachen Versuch nachträglich bestimmen lassen.

Eines der ältesten Instrumente dieser Art ist Rutherford's Thermometrograph[2]). Derselbe besteht aus zwei horizontal auf einer Skala befestigten Thermometern (Fig. 22). Das eine derselben, AB, ein Quecksilberthermometer, dient zur Angabe des Maximum der Temperatur. Zu dem Ende ist in die Thermometerröhre vor das Quecksilber ein kleines Stahlstiftchen gebracht, an dessen Enden kleine Kügelchen angeschmolzen sind, so klein, dass das Stiftchen ohne starke Reibung in der Röhre sich bewegt. Im Beginne der Zeit, während welcher der Apparat das Maximum der Temperatur angeben soll, wird durch eine Neigung desselben bewirkt, dass das Stiftchen gerade an dem Ende des Quecksilberfadens liegt. Steigt nun die Temperatur, so schiebt das Quecksilber den Stift vor sich her, sinkt sie wieder, so zieht das Quecksilber sich wieder

Fig. 22.



1) *Bosscha*, Poggend. Ann. Erg.-Bd. V.
2) *Rutherford*, Edinburg Philos. Transact. T. III. 1794 Gilbert's Annalen XVII.

zurück, ohne den Stift mitzunehmen. Er bleibt somit dort liegen, wo das Quecksilber bei der höchsten Temperatur ihn hingelegt hat. Der Theilstrich der Skala, wo das dem Quecksilber zugewandte Ende des Stiftes liegt, wenn man nach einiger Zeit beobachtet, gibt die höchste Temperatur an, welche in der seit Einrichtung des Apparates verflossenen Zeit vorgekommen ist.

Das zweite Thermometer, *CD*, welches als Minimumthermometer dienen soll, hat als thermometrische Substanz Weingeist; die Skala für dieses ist empirisch nach einem Quecksilberthermometer aufgetragen. In das Thermometer ist ein kleines Glasstäbchen eingebracht, welches an der gegen *C* gewandten Seite ein kleines Knöpfchen von schwarzem Glase besitzt, so dass es sich noch ohne Reibung in dem Thermometerrohr verschiebt. Hebt man den Apparat bei *C*, so kann man leicht bewirken, dass das Glasstäbchen vollständig in den Weingeist eintaucht, das Kügelchen aber gerade an der Vorderfläche des Weingeistfadens anliegt. Wenn dann die Temperatur sinkt und der Weingeistfaden sich zusammenzieht, so nimmt er das Glasstäbchen in Folge der Adhäsion des Weingeistes an der Kugel mit sich, steigt die Temperatur, so fliesst der Weingeist an dem Stäbchen vorbei und lässt es liegen. Der Theilstrich, an welchem das Glaskügelchen liegt, gibt somit die niedrigste Temperatur an, welche seit der Einrichtung des Apparates verflossen ist. Wenn einmal das Glasstäbchen im Weingeist ist, braucht man nur den Apparat bei *BD* etwas zu heben und leicht zu erschüttern, um zu bewirken, dass das Glasstäbchen bis zum Ende des Weingeistfadens fällt, und dort liegen bleibt; man richtet somit, da dieselbe Neigung das Stahlstiftchen an das Ende des Quecksilberfadens bringt, zugleich das Maximum- und Minimumthermometer zu der Beobachtung ein.

Fig. 23.

Die Anwendbarkeit dieses Apparates beschränkt sich auf Beobachtungen, bei welchen derselbe nicht bewegt zu werden braucht, da die geringste Erschütterung die Lage der Stäbchen ändert, somit die Angaben unsicher macht. Deshalb ist er z. B. nicht geeignet, die Temperaturzunahme in der Erde mit der Tiefe nachzuweisen. Zu diesem Zwecke hat daher Magnus[1]) ein anderes Maximumthermometer construirt. Dasselbe besteht (Fig. 23) aus einem gewöhnlichen Thermometer, dessen Ende jedoch nicht geschlossen, sondern in eine feine Spitze ausgezogen ist. Das Thermometer wird zunächst wie ein gewöhnliches Thermometer gefüllt, so dass bei irgend einer Temperatur *T* das Quecksilber bis gerade an die Spitze des Apparates reicht, und dann in der gewöhnlichen Weise sein Nullpunkt bestimmt. Der Abstand des Nullpunktes bis zur Spitze wird dann ebenfalls genau so graduirt, wie ein gewöhnliches Thermometer, so dass dasselbe, mit einem gewöhnlichen Thermometer in denselben Raum gebracht, dieselbe Anzahl von Graden angibt.

Wird nun das Thermometer in einen Raum gebracht, dessen Temperatur höher ist als *T*, bei welcher das Quecksilber bis zu der Spitze reichte, so fliesst Quecksilber aus. Dasselbe reicht daher bei der Temperatur *T* nicht mehr bis zur Spitze, sondern erst bei der höchsten Temperatur, bei welcher der Theil des Quecksilbers, der in dem Thermometer keinen

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. XXII.

Platz mehr fand, ausfloss. Um daher diese Temperatur zu bestimmen, hat man das Thermometer nur zu erwärmen, bis das Quecksilber wieder an der Spitze steht, und die dazu nothwendige Temperatur zu beobachten; dies ist dann die Temperatur, der das Thermometer ausgesetzt war. Man kann zur Bestimmung der Temperatur sogar noch einfacher verfahren, man bringt das Thermometer nur in den Raum, bei dessen Temperatur T das Quecksilber vor dem Versuche bis an die Spitze reichte und beobachtet, wie viel Grade es jetzt weniger anzeigt. Diese Differenz zu T hinzugefügt, gibt dann schon die gesuchte Temperatur, denn erwärmen wir dann das Thermometer um so viel Grade, als diese Differenz beträgt, so reicht das Quecksilber wieder bis zur Spitze.

Ein auf einem ähnlichen Princip beruhendes Minimumthermometer rührt von Walferdin her. Die Einrichtung desselben zeigt Fig. 24. Die Thermometerröhre mündet in dem Gefäss mit einer Spitze. Das Gefäss ist nur soweit mit Quecksilber angefüllt, dass die Spitze C die Oberfläche des Quecksilbers nicht erreicht, dann ist das Gefäss mit Alkohol vollständig gefüllt, so dass der Alkohol noch zum Theil in die Röhre ragt. Man kühlt nun den Apparat so weit ab, dass seine Temperatur jedenfalls tiefer ist als das zu beobachtende Minimum, und kehrt ihn dann um. Dann ist die Spitze mit Quecksilber bedeckt, und bei einer Erwärmung des Gefässes dringt dann Quecksilber in die Röhre, welches dort bleibt, wenn man dem Apparat wieder seine gewöhnliche Lage gibt.

Fig. 24.

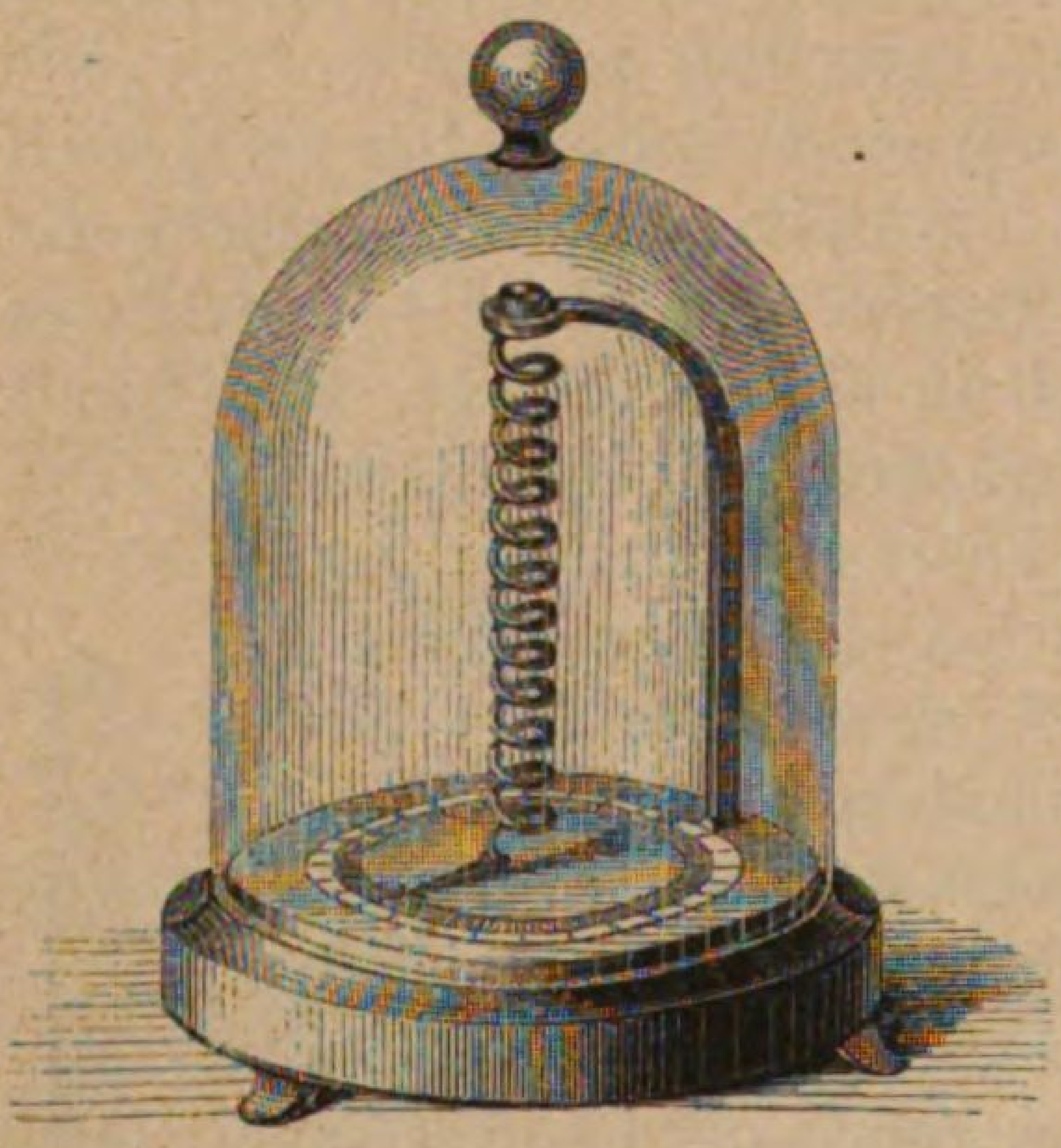
Steigt dann die Temperatur, so tritt jetzt Alkohol in die Röhre, und treibt den vorhin eingetretenen Quecksilberfaden vor sich her, sinkt die Temperatur, so zieht sich der Quecksilberfaden an die Spitze und fällt zum Theil wieder in das Gefäss herab. Wird die Temperatur wieder diejenige, auf welche der Apparat vorher abgekühlt war, so fällt der Faden ganz wieder herab. Steigt sie aber wieder, ehe sie so weit herabgesunken war, so wird der in der Röhre noch zurückgebliebene Faden wieder von dem in dieselbe aufsteigenden Alkohol fort geschoben. Man erhält daher die tiefste Temperatur, bis zu welcher der Apparat abgekühlt war, wenn man diejenige aufsucht, bei welcher der Faden wieder unten an der Spitze steht.

Als Apparate, welche weniger dazu dienen, genaue Messungen der Temperatur zu liefern, als dazu, eine Zunahme oder Abnahme der Temperatur zu zeigen, hat man vielfach Metallthermometer construirt. Bei den meisten Metallthermometern benutzt man die verschiedene Ausdehnung mehrerer Metalle zu diesem Zwecke. Einer der verbreitetsten Apparate der Art ist Holzmann's Taschenthermometer; die Einrichtung desselben ist im Princip dieselbe wie diejenige des im ersten Theile beschriebenen Anäroidbarometer, nur ist die mit Luft gefüllte Röhre, welche in Folge des äussern Luftdrucks sich mehr oder weniger krümmt, hier durch einen gekrümmten Metallstreifen ersetzt, der aus zwei Metallen, Stahl und Kupfer, besteht, die ihrer ganzen Länge nach an einander genietet sind. Nimmt das Kupfer die innere Seite des Bogens, der Stahl die äussere ein, so streckt sich der Streifen bei wachsender Temperatur, da das Kupfer sich stärker ausdehnt als das Eisen, sinkt die Temperatur, so krümmt sich der Bogen stärker, da das Kupfer sich stärker zusammenzieht als der Stahl. Die Bewegung des freien Endes

des Streifens wird dann gerade wie beim Anäroidbarometer auf einen Zeiger übertragen, dessen Ende auf eine Theilung zeigt. Das Thermometer wird nach einem Quecksilberthermometer graduirt.

Aeusserst empfindlich für die geringsten Schwankungen der Temperatur ist Breguet's Metallthermometer. Dasselbe besteht aus einem von drei Metallen zusammengenieteten Streifen; die Metalle, Silber, Gold und Platin, sind so zusammengelegt, dass Silber und Platin aussen, das Gold in der Mitte liegt. Der Streifen wird dünn zu einem Bande ausgewalzt, welches circa 2^{mm} breit und $0^{mm},2$ dick ist. Dieses Band wird dann in Form einer Spirale (Fig. 25) aufgerollt, so dass das Silber im Innern der Spirale ist, das Platin aussen; die Spirale wird dann an einem Träger aufgehängt, so dass dieselbe gerade über der Mitte einer mit einer Kreistheilung versehenen Scheibe schwebt. An dem untern Ende der Spirale ist ein leichter Zeiger befestigt, der auf die Theilung zeigt. Wegen der stärkern Ausdehnung des Silbers dreht sich bei steigender Temperatur die Spirale auf; bei sinkender wird sie stärker gewunden, und dieses Auf- und Zuwinden wird an der Bewegung des Zeigers beobachtet. Die Grade auf der Theilung werden nach einem Quecksilberthermometer aufgetragen. Wegen ihrer sehr geringen Masse nimmt die Spirale fast momentan die Temperatur der Umgebung an, so dass das Thermometer die geringsten Schwankungen der Temperatur anzeigt.

Fig. 25.



Zur Messung in hohen Temperaturen, über 400^0, sind nur die Luftthermometer geeignet, da wir das Ausdehnungsgesetz der festen Körper und der Flüssigkeiten, wenn dieselben überhaupt noch als solche in diesen Temperaturen bestehen können, in so hohen Temperaturen auch nicht annähernd kennen. Durch diese Unsicherheit werden allerdings auch die Angaben des Luftthermometers etwas ungenau, indess ist in den meisten Fällen, wo so hohe Temperaturen zu bestimmen sind, nicht einmal die Genauigkeit zu erreichen, welche das Thermometer gestattet. Als Gefäss des Thermometers wandte man früher Gold oder Platin an; seitdem indess durch Graham wie Deville und Troost nachgewiesen ist, dass in der Glühhitze die Gase Metalle zu durchdringen vermögen, wendet man Gefässe von Porcellan an, deren Form und Verbindungsweise mit den übrigen Theilen des Thermometers ähnlich wie bei den von uns beschriebenen Thermometern ist. Ja man kann die beschriebenen Thermometer, das Magnus'sche oder Jolly'sche direkt als Pyrometer gebrauchen, wenn man das Glasgefäss durch ein Porcellangefäss mit engem hinreichend langem Rohr ersetzt und dieses dann an das Glasrohr des Thermometers ankittet[1]).

1) Die Beschreibung einer grossen Anzahl anderer zu besondern Zwecken construirter Thermometer, sowie diejenige der früher vielfach benutzten Pyrometer siehe in Gehler's physikal. Wörterbuch II. Aufl. Bd. VII, 2, Artikel Pyrometer und Bd. IX, 2, Artikel Thermometer. Man sehe auch: *Weinhold*, Ueber die Messung hoher Temperaturen. Programm der h. Gewerbeschule zu Chemnitz. Ostern 1873.

§. 14.

Maass der Wärme. Wir haben schon mehrfach darauf aufmerksam gemacht, dass wir mit dem Thermometer nur ein Maass des von der Wärme in den Körpern hervorgebrachten Zustandes erhalten, den man als höhere oder tiefere Temperatur bezeichnet, dass wir keineswegs mit demselben die Wärme messen, welche diesen Zustand hervorgebracht hat. Es versteht sich nun aber von selbst, dass man zu dem Studium der Wärmeerscheinungen auch eines Maasses der Wärme selbst bedarf, welche die verschiedenen Wirkungen der Wärme hervorbringt. Da wir das Wesen der Wärme bisher noch in keiner Weise bestimmen können, so ist ein Wärmemaass nur durch Annahme einer bestimmten Wärmemenge als Einheit zu erhalten, ebenso wie wir ein Maass für Längen nur durch Annahme einer bestimmten Längeneinheit erhalten können. Als eine solche Einheit für die Wärme hat man nun ganz allgemein jene Wärmemenge angenommen, welche man der Gewichtseinheit Wasser von der Temperatur 0^0 hinzuführen muss, damit die Temperatur desselben auf 1^0 steigt. Diese Wärmemenge bezeichnet man als eine Wärmeeinheit. Welche Gewichtseinheit man wählt ist dabei, wenn es sich um Vergleichungen handelt, gleichgültig. Wir werden in der Regel das Kilo wählen, und wenn wir andere Einheiten einsetzen, es besonders hervorheben. Diejenige Wärmemenge, welcher man dann n Kilo Wasser zuzuführen hat, um dieselben von der Temperatur 0^0 auf 1^0 zu bringen, sind dann n Wärmeeinheiten. Dies vorausgesetzt, können wir nun leicht zeigen, dass man mit grosser Annäherung einfach jene Wärmemenge als Einheit bezeichnen kann, welche ein Kilogramm Wasser um 1^0 erwärmt. Denn mischt man $n - 1$ Kilogramm Wasser von 0^0 mit einem Kilogramm von n^0, so erhält man, wenn der Versuch mit der gehörigen Vorsicht angestellt ist, n Kilogramme Wasser, deren Temperatur von 1^0 kaum verschieden ist. Man bezeichnet daher auch häufig, allerdings nicht ganz genau, als Wärmeeinheit die Wärmemenge, welche einem Kilogramm Wasser zugeführt, demselben eine Temperaturerhöhung um einen Grad ertheilt.

Auf diese Weise sind wir nun direkt im Stande, die Wärme, welche zur Hervorbringung irgend einer Erscheinung gebraucht ist, in einem bestimmten Maasse zu messen. Die Wärmemenge, welche gebraucht wird, um irgend einem andern Körper eine bestimmte Temperaturerhöhung zu ertheilen, erhalten wir, indem wir diesen Körper in einer gewogenen Quantität Wasser abkühlen, und dabei die Temperaturerhöhung des Wassers beobachten. Das Produkt aus dem Wassergewicht und der Anzahl Grade, um welche sich dasselbe erwärmt hat, gibt uns direkt die Anzahl Wärmeeinheiten, welche der betreffende Körper bei der Abkühlung von der höhern auf die niedere Temperatur abgegeben hat. Diese selbe Wärmemenge würde also auch den Körper wieder von der niedern auf die höhere Temperatur erwärmen. Die Wärmemenge, welche ein Kilogramm dieses Körpers gebrauchen würde, um dieselbe Temperaturerhöhung zu erhalten, finden wir dann, indem wir die eben gefundene Wärmemenge durch das Gewicht des Körpers dividiren, und die Wärmemenge, welche ein Kilogramm des Körpers gebraucht, um die Temperaturerhöhung von 1^0 zu erhalten, indem wir die zuletzt gefun-

dene Wärmemenge noch durch die Anzahl von Graden dividiren, um welche sich der Körper im Wasser abgekühlt hatte. Ist also M die Wassermenge, welche bei diesem Versuche sich von der Temperatur τ auf die Temperatur t erwärmt hat, und ist P das Gewicht des Körpers, welcher sich von der Temperatur T auf t abgekühlt, und indem er die in ihm enthaltene Wärme an das Wasser abgab, das Wasser erwärmte, so ist

$$c = \frac{M(t - \tau)}{P(T - t)}$$

die Wärmemenge, welche ein Kilogramm des betreffenden Körpers zur Temperaturerhöhung von 1^0 brauchte, dabei vorausgesetzt, dass der Körper für jeden Grad dieselbe Wärmemenge erfordert. Ob das der Fall ist, werden wir später genauer untersuchen.

Die Wärmemenge c nennt man die specifische Wärme oder auch die Wärmecapacität des betreffenden Körpers.

Mit Hülfe derselben können wir die einem Körper zuzuführende Wärmemenge, um seine Temperatur um t^0 zu erhöhen, oder auch die von demselben abzugebende Wärmemenge, damit seine Temperatur um t^0 niedriger wird, sofort angeben, dieselbe ist

$$Q = P \cdot c \cdot t,$$

wenn eben P das Gewicht des Körpers ist.

Die Methoden, durch welche man die Grösse c für die verschiedenen Körper genauer bestimmt als durch den vorhin angedeuteten einfachen Versuch, werden wir an einer andern Stelle besprechen; wenn wir zunächst Wärmemengen in Betracht zu ziehen haben, setzen wir die Wärmecapacität der Körper als bekannt voraus. Es genügt uns hier, zu wissen, wie man mit Hülfe der Thermometer zu einem Maasse der Wärme selbst gelangen kann.

§. 15.

Berücksichtigung der Temperatur bei Längenmessungen. Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme ist überall von Einfluss bei Maassbestimmungen, und es ist deshalb nothwendig, dieselben zu berücksichtigen. Alle Längenmaasse sind zunächst bei einer bestimmten Temperatur getheilt, die Angaben der absoluten Längen gelten daher nur bei dieser Temperatur; ist die Temperatur des Maassstabes höher als jene, bei der er getheilt ist, so werden die Angaben des Maassstabes zu klein, da dann jeder Theil desselben sich verlängert hat, somit eine gegebene Länge an dem Maasse eine kleinere Anzahl von Theilen bedeckt; ist die Temperatur des Maassstabes niedriger, so ist das Umgekehrte der Fall, seine Angaben werden zu gross. Die Temperatur, bei welcher der Maassstab getheilt ist, wird bei den genauern Messapparaten, wie den Kathetometern, stets an den Apparaten bemerkt, und zugleich ist stets an denselben ein Thermometer angebracht, welches die Temperatur desselben angibt. Beobachtet man nun mit einem solchen Maassstabe bei einer Temperatur, welche um t^0 höher als jene ist, bei welcher er getheilt wurde, eine Länge von L^{mm}, so ist die wahre beobachtete Länge L'

$$L' = L(1 + \beta t),$$

worin β der lineare mittlere Ausdehnungscoefficient der Substanz des Maassstabes für 1^0 von 0^0 bis t^0 ist. Denn jedes einzelne Millimeter der Theilung ist durch die Temperaturerhöhung im Verhältnisse 1 zu $1 + \beta t$ länger geworden, man hat also an dem Apparate nicht L^{mm} sondern $L^{mm}(1 + \beta t)$ abgelesen.

Ist dagegen die Temperatur des Maassstabes um t^0 niedriger, als die Temperatur bei der Theilung war, so ist jedes Millimeter desselben im Verhältniss $1 + \beta t$ zu 1 kleiner geworden, die wahre Länge L' in Millimeter ist daher, wenn L^{mm} beobachtet sind,

$$L' = \frac{L}{1 + \beta t} = L(1 - \beta t).$$

Ist z. B. der Maassstab von Silber, so würde $\beta = 0{,}00001909$ sein, und der Einfluss kann dann in einzelnen Fällen von grosser Bedeutung sein. Nehmen wir an, die Theilung des Maassstabes sei bei 0^0 vorgenommen, und man beobachte bei der Temperatur t das Barometer; die gefundene Barometerhöhe sei H. Würde die Ausdehnung des Maassstabes nicht berücksichtigt, so würde man zur Reduction dieser Beobachtung auf 0^0 erhalten

$$H' = \frac{H}{1 + \alpha t} = (1 - \alpha t),$$

worin α den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers bedeutet, $\alpha = 0{,}0001815$. Es würde das jedoch unrichtig sein, denn die beobachtete Höhe von H^{mm} an dem silbernen Maassstabe ist in Folge der Ausdehnung des Silbers in der That gleich

$$H^{mm}(1 + 0{,}0000191\, t),$$

die Barometerhöhe auf 0^0 reducirt somit

$$H' = \frac{H^{mm}(1 + 0{,}0000191\, t)}{1 + 0{,}001815 \cdot t}$$

$$H' = H^{mm}(1 + 0{,}0000191\, t)(1 - 0{,}0001815\, t) = H^{mm}(1 - 0{,}000162\, t),$$

wenn wir die Produkte $\alpha\beta$ und die höhern Potenzen von α und β vernachlässigen. Die wirkliche Barometerhöhe bei 0^0 ist also nicht unbeträchtlich grösser, als wir sie ohne Berücksichtigung der Ausdehnung des Maassstabes erhalten würden. Wäre z. B. H gleich 760^{mm} und $t = 20^0$, so würde der Unterschied $0^{mm},3$ betragen. Gleiches gilt, wenn die Skala auf Glas geätzt ist, wenn dann auch der durch Nichtbeachtung der Ausdehnung des Glases entstehende Fehler nicht so gross ist. Ist die Theilung des Glases bei 0^0 verfertigt, so wird man zur Reduction der Barometertheilung als Ausdehnungscoefficienten des Glases 0,000008 anwenden können, und erhält dann aus der beobachteten Barometerhöhe H die auf 0^0 reducirte aus der Gleichung

$$H' = H^{mm}(1 - 0{,}00174\, t).$$

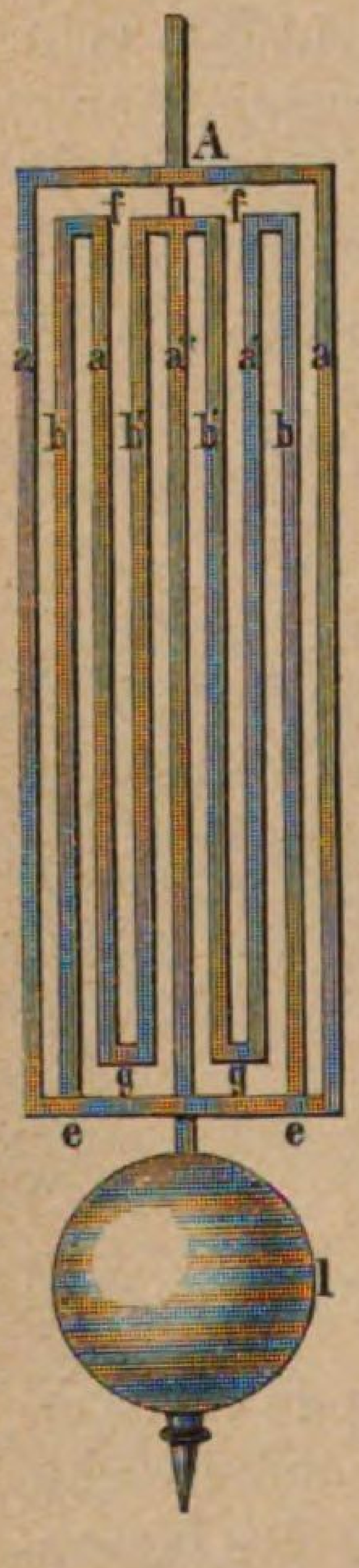
Es ist indess immer wohl darauf zu achten, bei welcher Temperatur der angewandte Maassstab getheilt ist; wenn er, wie das meist der Fall ist, für sogenannte gewöhnliche oder mittlere Temperaturen, 15^0, getheilt ist, so wird die Correction eine andere. Bei Barometerbeobachtungen z. B. ist dann die Höhe der Quecksilbersäule auf 0^0 und diejenige des Maass-

stabes auf mittlere Temperatur zu reduciren; bezeichnen wir dieselbe mit t', so würde die Reductionsformel sein

$$H' = H^{\mathrm{mm}} (1 - \alpha t) (1 + \beta (t - t')).$$

Von ähnlichem Einfluss ist die Ausdehnung der Körper bei Zeitmessungen durch Uhren. Die Zeit wird dort bekanntlich durch fallende Gewichte oder in den Taschenuhren durch eine sich aufwindende Feder gemessen; der Gang der Uhren wird aber regulirt durch die Bewegung des Pendels oder der sogenannten Unruhe, einem kleinen durch eine Feder getriebenen Rädchen, in den Taschenuhren. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird nun das Pendel länger oder bei der Unruhe die Masse des Rädchens weiter von der Drehungsaxe entfernt. Beides verlangsamt den Gang des Regulators, somit auch den der Uhr. Um nun diesen Einfluss der Temperatur zu eliminiren, wendet man bei den feinern Uhren Compensationspendel oder Compensationsunruhen an. Die Compensationspendel sind meist aus Eisenstäben und Messingstäben verfertigt, welche in folgender Weise zusammengesetzt sind. Zwei eiserne Stangen a, a sind durch Querleisten oben und unten zu einem Rahmen verbunden. Bei e sind auf die untere Querleiste zwei Messingstangen b, b, fest aufgesetzt. Letztere sind oben umgebogen und tragen bei f wieder zwei Eisenstangen a', a'. Diese sind dann wieder unten umgebogen und bei g sind an ihnen wieder zwei aufsteigende Messingstangen b', b', befestigt. An der Querleiste, welche diese beiden Messingstangen oben verbindet, ist dann schliesslich wieder eine Eisenstange a'' befestigt, welche die Pendellinse l trägt. Die Aufhängevorrichtung des Pendels A ist an der obern Querleiste befestigt. Wie man sieht, sinkt in Folge dieser Zusammenstellung die Pendellinse durch die Ausdehnung der Eisenstangen a, a', a'', wird aber wieder gehoben durch die Ausdehnung der beiden Messingstangen, und zwar, da der Ausdehnungscoefficient des Eisens 0,0000125, der des Messings 0,0000187 ist, wird die Linse durch die Ausdehnung des Messings wieder ebenso viel gehoben, wie sie durch die Ausdehnung des Eisens gesenkt wird. Denn die Länge l des Pendels können wir gleichsetzen

Fig. 26.



$$l = a - b + a' - b' + a'' = 3\,a - 2\,b,$$

da alle Stangen fast gleich lang sind. Bei einer Temperaturerhöhung um t Grade wird daher die Länge

$$l = 3\,a\,(1 + 0{,}0000125\,t) - 2\,b\,(1 + 0{,}0000187\,t)$$

$$l = a\,(3 + 0{,}0000375\,t) - b\,(2 + 0{,}0000374\,t) = 3\,a - 2\,b,$$

sie bleibt also ungeändert dieselbe.

Eine andere Art der Compensation ist diejenige mit Quecksilber. Die Pendellinse ist in dem Falle durch einen nicht ganz vollständig mit Quecksilber gefüllten Glascylinder ersetzt, der an dem untern Ende einer einfachen Pendelstange befestigt ist; in Folge der Ausdehnung der Pendel-

stange sinkt dann zwar dieser Cylinder hinab, in Folge der Ausdehnung des Quecksilbers wird dann aber der Schwerpunkt des Gewichtes wieder ebenso stark gehoben, also die Verlängerung des Pendels compensirt.

Die Compensation der Unruhen in den Chronometern beruht auf dem Principe der Holzmann'schen Metallthermometer. Der Umfang des Rädchens besteht aus zwei Metallen, Stahl und Messing, von denen letzteres die äusserste Stelle einnimmt, und ist an zwei Stellen aufgeschnitten. Wenn nun durch Erwärmung die Radien des Rädchens sich ausdehnen und dadurch die Masse des Ringes von der Drehungsaxe entfernt wird, so tritt zugleich in Folge der stärkern Ausdehnung des Messings eine stärkere Krümmung des Radumfanges ein, und dadurch werden zwei kleine Gewichte an den Aufschnitten des Umfanges der Drehungsaxe wieder so viel genähert, dass das Trägheitsmoment des Rades ungeändert bleibt.

§. 16.

Berücksichtigung der Temperatur bei Wägungen und Dichtigkeitsbestimmungen. Im ersten Theile haben wir gelegentlich der Ausdehnung des Archimedischen Principes auf die Gase erwähnt, dass bei genauen Wägungen das Gewicht der von den Gewichten und der von dem abzuwägenden Körper verdrängten Luft mit in Rechnung gezogen werden müsse. Es ist das immer nothwendig, wenn man das Gewicht eines Körpers, wie es jetzt die genauen Wagen thun, bis auf Milligramme oder gar zehntel Milligramme angeben will; thut man es nicht, so sind die beiden letzten Decimalen fehlerhaft, und die gegebene Genauigkeit ist nur eine eingebildete. Um nun diese Correction mit Genauigkeit angeben zu können, ist es nothwendig, ausser auf den Barometerstand auf die Temperatur zu achten, bei welcher die Wägung vorgenommen ist. Denn mit dieser ändert sich das Volum des Körpers, somit das der verdrängten Luft, ferner die Dichtigkeit der Luft, und schliesslich, wie wir demnächst zeigen werden, die Menge des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes.

Um nun die einzelnen Correctionen anzubringen, sei das wahre Gewicht eines gegebenen Körpers gleich Q; das Gewicht desselben in der Luft wird dann gleich Q', gleich der Differenz dieses wahren Gewichtes und dessen der aus der Stelle gedrängten Luft sein. Ist nun d die Dichtigkeit des Körpers bei 0^0, so würde sein Volumen bei 0^0 sein

$$\frac{Q}{d},$$

und ist t die Temperatur, bei welcher er gewogen wird, sowie β sein cubischer Ausdehnungscoefficient für 1^0 C., so ist sein Volumen bei der Wägung

$$\frac{Q}{d}(1+\beta t).$$

Ist nun q das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft zur Zeit, wo das Gewicht des Körpers bestimmt wird, so ist das Gewicht der aus der Stelle gedrängten Luft

$$q \cdot \frac{Q}{d}(1+\beta t),$$

somit das scheinbare Gewicht Q'

$$Q' = Q \left\{ 1 - \frac{q}{d} (1 + \beta t) \right\}.$$

Das Gewicht q eines Cubikcentimeter Luft ändert sich nun je nach dem Barometerstande, dem Thermometerstande und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Ist δ das Gewicht eines Cubikcentimeters trockener Luft bei der Temperatur 0^0 und einem Drucke von 760^{mm}, so wird nach dem Mariotte'schen Gesetze das Gewicht bei derselben Temperatur und einem Drucke von h^{mm}

$$q' = \delta \cdot \frac{h}{760}.$$

Steigt nun die Temperatur von 0^0 auf t^0, so wird das Volumen der Luft im Verhältniss von 1 zu $1 + \alpha t$ grösser, wo α der Ausdehnungscoefficient der Luft für 1^0 C. ist, die Dichtigkeit und somit das Gewicht von 1 Cm. Cub. in demselben Verhältnisse kleiner. Bei t^0 wird somit

$$q' = \delta \cdot \frac{h}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Die Temperatur t gibt uns unmittelbar die Beobachtung des Thermometers; die Grösse h erhalten wir aus dem Barometerstand H wie folgt. Der Barometerstand misst nicht allein den Druck der Luft, sondern auch den Druck einer gewissen Quantität in der Luft vorhandener Dämpfe; bezeichnen wir diesen mit T, so ist der Druck der trockenen Luft

$$h = H - T.$$

Wie wir nun demnächst nachweisen werden, ist das Gewicht eines Cubikcentimeter Dampf unter dem Drucke T gleich $^5/_8$ des Gewichtes eines Cubikcentimeters Luft, welcher unter demselben Drucke T steht, oder

$$q'' = {}^5/_8\, \delta \cdot \frac{T}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Der bei dem Barometerstande H verdrängte Cubikcentimeter Luft besteht demnach aus einem Cubikcentimeter trockener Luft unter dem Drucke $H - T$ und einem Cubikcentimeter Dämpfen unter dem Drucke T, das Gewicht q ist demnach

$$q = q' + q'' = \delta \cdot \frac{H - T}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} + {}^5/_8\, \delta \cdot \frac{T}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$$

$$q = \delta\, \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Setzen wir diesen Werth von q in unsere Gleichung für Q', so erhalten wir für das scheinbare Gewicht eines Körpers, dessen wahres Gewicht Q ist,

$$Q' = Q \left\{ 1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\}.$$

Haben wir nun irgend einen Körper auf der Wage gewogen, so haben wir dadurch sein scheinbares Gewicht mit dem scheinbaren Gewichte der auf die andere Wagschale gelegten Gewichte verglichen. Um sein wahres

Gewicht zu bestimmen, haben wir die soeben gemachten Rechnungen auf den abzuwiegenden Körper und auf die Gewichte anzuwenden.

Die auf den Gewichten angegebenen Marken geben das wahre Gewicht derselben an; ist daher P die Anzahl der beobachteten Gramme, so ist das scheinbare Gewicht P' gegeben durch

$$P' = P \left\{ 1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8 \cdot T}{760} \right\}.$$

Bezeichnen wir nun mit X das wahre Gewicht des abgewogenen Körpers, dessen scheinbares Gewicht wir gleich P' gefunden haben, mit y die Dichtigkeit und mit β' den Ausdehnungscoefficienten desselben, so haben wir gerade wie vorhin

$$P' = X \left\{ 1 - \frac{\delta}{y} \cdot \frac{1 + \beta' t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhalten wir

$$X = P \frac{1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760}}{1 - \frac{\delta}{y} \cdot \frac{1 + \beta' t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760}},$$

oder indem wir die Division ausführen mit hinreichend grosser Annäherung

$$X = P \left\{ 1 + \left(\frac{1 + \beta' t}{y} - \frac{1 + \beta t}{d} \right) \frac{\delta}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\}.$$

Wie man sieht, hängt die Correction wesentlich ab von den Dichtigkeiten der verglichenen Gewichte. Ist das specifische Gewicht der abzuwiegenden Körper y nahezu gleich demjenigen der Gewichte d, so kann man die Correction ganz vernachlässigen, so z. B. da die Gewichte meist von Messing sind, fast immer beim Abwiegen von festen Metallen, ausser von Platin, Gold und Aluminium, da die übrigen ein demjenigen des Messings, 8,393, nahezu gleiches specifisches Gewicht haben. Ist das specifische Gewicht y des abzuwiegenden Körpers grösser als dasjenige der Gewichte d, so wird die Correction negativ, das heisst, das wahre Gewicht ist kleiner als das beobachtete. So wird z. B. für Quecksilber mit Messing abgewogen immer das wahre Gewicht kleiner als das gefundene. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers gleich 13,5959 ist, und die Dichtigkeit der Luft, wie wir im folgenden Paragraphen nachweisen werden, bei 0^0 und 760^{mm} Druck 0,001293 ist, so wird die Correction beim Abwiegen des Quecksilbers

$$X = P \left\{ 1 - [0{,}00015\,(1 + \beta t) - 0{,}00009\,(1 + \beta' t)] \frac{H - {}^3/_8\, T}{760\,(1 + \alpha t)} \right\}.$$

Ist dagegen das abzuwiegende Gewicht specifisch leichter als Messing, so wird die Correction positiv; für Wasser z. B., dessen Dichtigkeit bei 4^0 gleich 1 ist, wird, wenn wir die Ausdehnung von 4^0 bis t^0 mit Δ_{t-4} bezeichnen,

$$X = P \left\{ 1 + [0{,}00129318\,(1 + \Delta_{t-4}) - 0{,}00015\,(1 + \beta t)] \frac{H - {}^3/_8\, T}{760\,(1 + \alpha t)} \right\}.$$

Bei einer Temperatur von 15° wird dieser Werth

$$X = P \left\{ 1 + 0{,}001084 \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\};$$

bei 20°

$$X = P \left\{ 1 + 0{,}001067 \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\}.$$

Da man meistens die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten bei 15° oder 20° bestimmt, so hat man bei diesen Bestimmungen eine der beiden obigen Correcturen anzubringen, indem man für P das Gewicht der mit Wasser bei 15° oder 20° gefüllten Pyknometer einsetzt. Den Werth von T bestimmt man mit den später zu beschreibenden Hygrometern. Hat man keines derselben zur Disposition, so darf man, da T doch immer nur wenige Millimeter beträgt, für dasselbe bei uns zwei Drittel der Dampfspannung für 15° resp. 20°, also $8^{mm},5$ resp. $11^{mm},6$ einsetzen.

Wie man an obigen Zahlen sieht, reicht bei solchen Bestimmungen der Einfluss des Correctionsgliedes schon bei Abwägungen von 10^{gr} bis in die zweite Decimale.

Was von der Bestimmung der Gewichte im Allgemeinen gilt, ist auch besonders bei der Bestimmung der specifischen Gewichte zu beachten; soll dasselbe bis auf drei Decimalen genau gegeben werden, so sind alle diese Correctionen auszuführen. Wir wollen zu dem Ende hier die genaue Bessel'sche[1]) Formel entwickeln, welche das specifische Gewicht bis auf 6 Decimalen richtig gibt und dann anführen, was man vernachlässigen darf, um noch 3 Decimalen genau zu erhalten.

Als specifisches Gewicht eines Körpers bezeichnen wir den Quotienten aus dem wahren Gewichte eines Körpers bei 0° und dem Gewichte der an Volumen demjenigen des Körpers bei 0° gleichen Wassermenge bei der Temperatur der grössten Dichtigkeit, also bei 4°. Oder da das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei 4° C. gleich 1 Gr. ist, das Gewicht eines Cubikcentimeters des Körpers in Grammen bei 0°. Um dasselbe zu bestimmen, wiegen wir den zu untersuchenden Körper zunächst in der Luft bei der Temperatur t, dem Barometerstande H und dem durch den Druck T bestimmten Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Wir lesen auf der Wage das Gewicht P ab, und erhalten daraus das scheinbare Gewicht P'

$$P' = P \left\{ 1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} \right\} = P\,(1 - i) \ldots . \; Ia.$$

Bezeichnet v das Volumen des Körpers, s das gesuchte specifische Gewicht und β' den Ausdehnungscoefficienten desselben, so ist das scheinbare Gewicht ebenfalls durch die Gleichung bestimmt

$$P' = vs - v\,(1 + \beta' t) \cdot \frac{\delta}{1 + \alpha\, t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, T}{760} = vs - vk \cdot \lambda \ldots . \; Ib.$$

Darauf wird der Körper in Wasser abgewogen, in welches er an einem sehr feinen Faden herabgelassen wird. Wir warten mit dem Abwiegen so

1) *Bessel*, Schumacher's Astronomische Nachrichten Bd. VII. Nr. 162. Sehr ausführlich sind die bei der Bestimmung specifischer Gewichte zu beachtenden Correctionen behandelt von *Kohlrausch* in den Schriften der Naturforschenden Gesellschaft zu Marburg Bd. VII. 1857.

lange, bis das Wasser die Temperatur der Wage angenommen hat. Während der Zeit hat sich aber die Temperatur der Wage auf t' geändert, der Barometerstand ist H' geworden und der Feuchtigkeitsgehalt T'. Wir finden dann, dass der Körper im Wasser auf der andern Wagschale durch p Gramme equilibrirt wird. Das scheinbare Gewicht derselben, oder das Gewicht dieser p Gramme in der Luft ist dann

$$p' = p\left(1 - \frac{\delta}{d} \cdot \frac{1 + \beta t'}{1 + \alpha t'} \cdot \frac{H' - {}^3/_8 T'}{760}\right) = p\,(1 - i') \ldots IIa.$$

Diesem Gewichte p' ist dasjenige des Körpers im Wasser gleich, dasselbe ist gleich der Differenz des wahren Gewichtes und des von dem Körper aus der Stelle gedrängten Wassers, also, wenn wir mit D die Dichtigkeit des Wassers bei der Temperatur t' bezeichnen,

$$p' = v \,.\, s - v\,(1 + \beta' t')\,.\,D = v\,.\,s - v k'\,.\,D \ldots .\ IIb.$$

Die Gleichungen Ia, Ib und IIa, IIb liefern uns sofort aus diesen Beobachtungen die gesuchte Dichtigkeit s des Körpers bei 0^0, indem wir aus ihnen v eliminiren und sie dann nach s auflösen. Aus Ia und Ib wird

$$v = \frac{P\,(1 - i)}{s - k\lambda}.$$

Aus IIa und IIb wird

$$v = \frac{p\,(1 - i')}{s - k' D}$$

und daraus

$$\frac{P\,(1 - i)}{s - k\lambda} = \frac{p\,(1 - i')}{s - k' D}$$

$$s = \frac{P k' D\,(1 - i) - p k \lambda\,(1 - i')}{P\,(1 - i) - p\,(1 - i')}.$$

Wenn wir das specifische Gewicht einer Flüssigkeit nach dieser Methode bestimmen wollen, das heisst also, indem wir den Gewichtsverlust eines Körpers von bekanntem specifischen Gewicht bestimmen, welchen er bei dem Eintauchen in diese Flüssigkeit erleidet, so erhalten wir dasselbe aus derselben Gleichung, indem wir sie nach D auflösen, also

$$D = \frac{s\left\{P\,(1 - i) - p\,(1 - i')\left(1 - \frac{k\lambda}{s}\right)\right\}}{P k'\,(1 - i)}$$

Um dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0^0 zu erhalten, haben wir D noch mit $(1 + \Delta_{t'})$ zu multipliciren, wenn $\Delta_{t'}$ den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit von 0^0 bis t'^0 bedeutet.

Wenn man zur Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit eine andere Methode anwendet, etwa die, dass man die Gewichte der in einem Hohlgefässe nach einander befindlichen Flüssigkeit und Wasser vergleicht, so wird die Gestalt der Formel eine etwas andere, die anzubringenden Correctionen bleiben aber dieselben.

Obige Formeln für s und D geben die specifischen Gewichte so genau, als die Fehler der Wägung sie zu bestimmen gestatten. Diese Formeln vereinfachen sich bedeutend, wenn man die Werthe i und i' als gleich betrachten darf, das heisst also, dass man die Schwankungen vernach-

lässigen darf, welche durch Aenderungen der Temperatur und des Barometerstandes in dem Gewichte der von den Gewichten verdrängten Luft hervorgebracht sind. Die Formel für s wird dann

$$s = \frac{Pk'D - pk\lambda}{P - p},$$

wodurch selbst bei bedeutenden Schwankungen des Barometers und Thermometers der Werth von s bis auf 3 Decimalen genau gegeben ist. Beträgt die Aenderung der Temperatur nur etwa 5^0 und die des Barometers nur bis höchstens 10^{mm}, so kann man bei vorsichtigen Wägungen immer sicher sein, 4 Decimalen richtig zu erhalten, wie man sich überzeugt, wenn man die durch solche Schwankungen eintretenden Aenderungen berechnet.

Wir lassen hier eine Anzahl der für feste und flüssige Körper bestimmten Werthe der specifischen Gewichte folgen; die Tabelle ist der grössern Bequemlichkeit wegen alphabetisch geordnet. Die Werthe beziehen sich auf die Temperatur 0^0, und auf Wasser bei dem Maximum der Dichtigkeit, 4^0, als 1.

I. Metalle.

Aluminium	2,57	Natrium	0,972
Antimon geschmolzen	6,712	Nickel	8,279
Arsen	5,628	Osmium	19,500
Blei	11,352	Palladium	11,300
Cadmium	8,53	Phosphor	1,77
Chrom	5,900	Platin gewalzt	23,000
Eisen	7,799	„ gehämmert	21,550
Gold gemünzt	19,362	Rhodium	11,000
Gold geschmolzen	19,258	Schwefel	2,033
Jod	4,948	Selen	4,320
Iridium	19,500	Silber	10,474
Kalium	0,865	Stahl	7,816
Kobalt	8,51	Tellur	6,115
Kohle (Graphit)	2,14	Titan	5,330
Kupfer (Draht)	8,878	Uran	8,100
Lithium	0,59	Wismuth	9,822
Magnesium	1,75	Wolfram	17,200
Mangan	8,03	Zink	6,861
Molybdän	8,611	Zinn	7,291

II. Einige Minerale.

Alabaster	1,874	Flintglas von Guinand	3,417
Bergkrystall	2,658	„ „ Fraunhofer (13)	3,723
Bleiglanz	7,765	Glas von St. Gobain	2,488
Diamant	3,531	Gyps (krystall.)	2,311
Eisenglanz	4,8	Marmor (weiss)	2,837
Magneteisenstein	4,9—5,2	Smaragd	1,775
Flussspath	3,15	Turmalin	3,155

III. Hölzer etc.

Ahorn	0,645	Pockholz	1,263
Apfel	0,734	Kork	0,240
Birke	0,738	Ebenholz schwarz	1,187
Birn	0,732	Mahagony Cuba	0,563
Buchs	0,942	„ Domingo	0,755
Eiche	0,650	„ Afrikanisch	0,945
Föhre	0,763	Elfenbein	1,92
Linde	0,559	Bernstein	1,08
Nussbaum	0,660	Wachs weisses	0,963
Pappel	0,387		

IV. Flüssigkeiten.

Wasser bei 4°	1,0000	Citronenöl	0,852
Aldehyd	0,8009	Olivenöl	0,815
Aether	0,7365	Terpentinöl	0,870
Alkohol	0,8095	Meerwasser	1,026
Ameisensäure	1,2227	Schwefelkohlenstoff	1,2931
Brom	3,1871	Salpetersäure	1,217
Amylalkohol	0,8253	Schwefelsäure	1,841
Methylalkohol	0,8179	Quecksilber	13,59593

§. 17.

Dichtigkeit der Gase und der Luft. Bei der Bestimmung der Dichtigkeit der Gase ist die Berücksichtigung der Temperatur von noch viel höherer Bedeutung als bei der Bestimmung derjenigen der festen und flüssigen Körper; wegen der sehr starken Ausdehnung der Gase durch die Wärme hängt die Dichtigkeit derselben wesentlich von der Temperatur ab. Bei der Dichtigkeit der Gase legt man gewöhnlich die Dichtigkeit der atmospärischen Luft als Einheit zu Grunde und bezeichnet häufig als Dichtigkeit eines Gases das Verhältniss der Gewichte eines bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke gegebenen Gasvolumens und des gleichen Volumens Luft bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke. Diese Angabe würde jedoch nur dann strenge richtig sei, wenn das Mariotte'sche sowohl als das Gay-Lussac'sche Gesetz, nach welchem sich alle Gase gleich stark mit der Temperatur ausdehnen, strenge richtig wäre. Wenn nun auch die Abweichungen von den beiden Gesetzen nur sehr klein sind, so werden wir doch zunächst exacter als die Dichtigkeit eines Gases das Verhältniss der Gewichte gleicher Volumina des Gases und der atmosphärischen Luft bei der Temperatur 0^0 und unter einem Drucke von 760^{mm} bezeichnen. Bezeichnen wir diese Dichtigkeit mit δ, so ist bei derselben Temperatur und unter einem Drucke H, so weit das Mariotte'sche Gesetz richtig ist, die Dichtigkeit

$$d = \delta \cdot \frac{H}{760}.$$

Wird das Glas dann bei ungeändertem Drucke auf die Temperatur t

erwärmt, so dehnt sich das Gas im Verhältnisse 1 zu $1 + \alpha t$ aus, worin α den Ausdehnungscoefficienten des bestimmten Gases bedeutet. Die Dichtigkeit des Gases wird dann in demselben Verhältnisse kleiner, sie wird

$$d = \delta \cdot \frac{H}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Um die Dichtigkeit der Gase zu bestimmen, ist es somit nothwendig, die Gewichte gleicher Volumina Gas und der atmosphärischen Luft bei der Temperatur 0^0 und dem Drucke 760^{mm} zu vergleichen. Um dann das absolute Gewicht einer gegebenen Gasmenge zu bestimmen, muss noch das Gewicht eines Liter Luft mit Genauigkeit bestimmt werden.

Die Ersten, welche sich mit genauern Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigten, waren Arago und Biot[1]). Um die Dichtigkeit der Gase in Bezug auf atmosphärische Luft zu bestimmen, wandten diese Physiker folgende Methode an. Ein grosser ungefähr 6 Liter haltender Ballon von dünnem Glase, welcher mit einem Hahne versehen war, wurde mit trockner Luft bei dem Barometerstande H und der Temperatur t gefüllt und gewogen. Sei das wahre Gewicht des Ballons dann gleich P. Der Ballon wurde dann mit einer Luftpumpe ausgeleert, so dass die in ihm enthaltene Luft nur mehr einen sehr kleinen Druck h ausübte, und der Hahn wieder geschlossen. Nehmen wir an, die Temperatur des Ballons beim Schliessen des Hahnes sei wieder wie vorhin gleich t^0. Der Ballon wird dann wieder gewogen; er wiege jetzt p Gramme, so dass wieder p das wahre Gewicht sei. Das Gewicht der ausgepumpten Luft ist dann $P - p$. Diese füllt den Ballon aus bei der Temperatur t^0 und bei einem Drucke von $H - h$ Millimeter. Bezeichnen wir nun das Volum des Ballons bei 0^0 mit v, und mit β den Ausdehnungscoefficienten des Glases, ferner mit d die Dichtigkeit der Luft bei der Temperatur t und unter dem Drucke $H - h$, diejenige des Wassers gleich 1 gesetzt, so ist

$$P - p = v\,(1 + \beta t)\,.\,d.$$

Ist nun δ die Dichtigkeit der Luft bei 0^0 und 760^{mm} Druck, so ist

$$d = \delta \cdot \frac{H - h}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t},$$

somit

$$P - p = v\delta \cdot \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - h}{760},$$

und daraus erhalten wir das Gewicht der Luft, welche bei 0^0 und 760^{mm} Druck den Ballon füllen würde,

$$v\delta = (P - p)\,\frac{1 + \alpha t}{1 + \beta t} \cdot \frac{760}{H - h}.$$

Dieselben Operationen werden dann wiederholt, nachdem der Ballon mit dem Gase gefüllt ist, dessen Dichtigkeit bestimmt werden soll. Man lässt zu dem Ende in den vorhin möglichst weit ausgepumpten Ballon das Gas eintreten, pumpt ihn dann wieder leer, lässt neuerdings Gas eintreten und so mehrmals, bis man überzeugt ist, dass keine Spur Luft oder

1) *Arago* und *Biot*, Mémoires de l'Académie pour 1806.

Feuchtigkeit mehr in dem Ballon ist, sondern nur das trocken zu untersuchende Gas. Man füllt den Ballon unter einem etwas stärkeren Druck als dem augenblicklich atmosphärischen und lässt dann, ehe man den Hahn schliesst, dass Innere des Ballons eine kurze Zeit mit der äussern Luft communiciren, um den Druck des Gases im Ballon mit dem äussern Luftdruck ins Gleichgewicht zu setzen. Sei der Barometerstand im Momente des Hahnschlusses H' und die Temperatur t'. Sei ferner das wahre Gewicht des Ballons, der also jetzt mit dem zu untersuchenden Gase unter dem Drucke H' gefüllt ist, gleich P'. Das Gas wird darauf wieder aus dem Ballon so weit herausgepumpt, dass es nur noch einen Druck h' ausübt; die Temperatur sei dieselbe geblieben, also gleich t'. Der Ballon wird wieder gewogen; wiegt er jetzt p' Gramme, so ist $P' - p'$ das Gewicht des Gases, welches unter dem Drucke $H' - h'$ und bei der Temperatur t'^0 den Ballon ausfüllt. Bezeichnet nun δ' die Dichtigkeit des Gases bei 0^0 in Bezug auf Wasser und α' den Ausdehnungscoefficienten des Gases, so ist

$$v\delta' = (P' - p')\,\frac{1 + \alpha' t'}{1 + \beta t'} \cdot \frac{760}{H' - h'}$$

das Gewicht des Gases, welches bei 0^0 und 760^{mm} Druck den Ballon anfüllen würde. Die Dichtigkeit dieses Gases in Bezug auf atmosphärische Luft wird uns dann durch den Quotienten aus diesem Gewichte und dem vorhin gefundenen Gewichte der den Ballon erfüllenden atmosphärischen Luft gegeben, oder

$$\varDelta = \frac{v\delta'}{v\delta} = \frac{(P' - p')\,(H - h)\,(1 + \beta t)\,(1 + \alpha' t')}{(P - p)\,(H' - h')\,(1 + \beta t')\,(1 + \alpha t)}.$$

Die von Biot und Arago nach dieser Methode gefundenen Resultate sind folgende:

Namen der Gase	Dichtigkeit
Atmosphärische Luft	1,00000
Sauerstoffgas	1,10359
Stickstoff	0,96913
Wasserstoff	0,07321
Kohlensäure	1,51961
Ammoniak	0,59669
Chlorwasserstoffsäure	1,24740

Um nun schliesslich die Dichtigkeit δ der atmosphärischen Luft in Bezug auf Wasser zu erhalten, wogen Biot und Arago ebendenselben Ballon mit Wasser gefüllt und bestimmten aus dem gefundenen Gewichte des Wassers, sowie aus der bekannten Ausdehnung des Wassers und des Gefässes die Anzahl Cubikcentimeter Wasser, welche bei der Temperatur 0^0 den Ballon ausfüllten. Dividirte man dann das bekannte Gewicht $v\delta$ der den Ballon bei 0^0 erfüllenden Luft durch den so gefundenen Werth von v, so erhielt man das Gewicht eines Cubikcentimeter dieser Luft oder das specifische Gewicht der Luft. Biot und Arago fanden

$$\delta = 0{,}001299075.$$

Biot und Arago sperrten die zu untersuchenden Gase, ehe sie in den Ballon geleitet wurden, über Wasser ab. Da nun das Wasser immer eine Quantität atmosphärischer Luft absorbirt enthält, welche es abgibt, wenn es nicht von Luft unter dem Drucke bedeckt ist, bei welchem dieselbe absorbirt wurde, so entstanden später Zweifel an der Reinheit der angewandten Gase. Deshalb wurde die Untersuchung zunächst von Berzelius und Dulong[1]) und später nochmals von Dumas und Boussingault[2]) aufgenommen. Die Letztern wandten ausserdem noch die möglichste Sorgfalt an, um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Gase in dem Ballon abgesperrt waren. Die von diesen Physikern gefundenen Zahlen weichen etwas von den frühern ab. Sie sind:

Namen der Gase	Dichtigkeit nach Dulong u. Berzelius	Dichtigkeit nach Dumas u. Boussingault
Atmosphärische Luft	1,00000	1,00000
Sauerstoff	1,1026	1,1057
Stickstoff	0,976	0,972
Wasserstoff	0,0687	0,0693
Kohlensäure	1,5245	

Die im Bisherigen beschriebene Methode der Bestimmung der Dichtigkeit der Gase ist vollkommen genau, und durchaus einwurfsfrei, indess ist es äusserst schwierig, nach ihr vollkommen sichere Resultate zu erhalten, weil es äusserst schwierig ist, die bei den Wägungen erforderlichen Reductionen mit aller Sicherheit anzubringen, das heisst das Gewicht der von dem Ballon verdrängten Luft vollständig genau zu bestimmen. Das ist jedoch hier, wo das gesuchte Gewicht des Gases oft kleiner ist als dasjenige der verdrängten Luft, unumgänglich nothwendig. Die Luft, in welcher die Wägungen vorgenommen werden, ändert ihre Zusammensetzung, ihren Feuchtigkeitsgehalt und ihre Temperatur unaufhörlich. Dazu kommt noch eine andere Fehlerquelle; das Glas ist nämlich sehr hygroskopisch, der Ballon verdichtet daher auf seiner Oberfläche immer eine merkliche Quantität Wasserdampf, und die Menge dieses Wasserdampfes ist verschieden, je nachdem die Luft mehr oder weniger feucht ist. Auch dadurch wird das Gewicht des Ballons zu verschiedenen Zeiten ein anderes, und diese Aenderung ist um so schlimmer, da sie sich jeder Berechnung entzieht.

Alle diese Schwierigkeiten umging Regnault[3]) durch eine kleine Verbesserung der angewandten Methode. Anstatt den zu den Dichtigkeitsbestimmungen angewandten Ballon mittels Gewichten, die auf die andere Wagschale gelegt wurden, zu equilibriren, wandte er dazu einen zweiten hermetisch verschlossenen Ballon von demselben Glase und von möglichst demselben äussern Umfange an. Man hängt denselben gerade so unter die andere Wagschale wie den erstern, so dass er in derselben Luftschicht

1) *Berzelius* und *Dulong*, Gehler's Physikal. Wörterb. II. Aufl. Artikel Gewicht, specifisches.
2) *Dumas* und *Boussingault*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. III.
3) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXI. Deuxième Mém.

schwebt als dieser und deshalb genau das gleiche Volumen Luft von derselben Beschaffenheit verdrängt; alle Veränderungen der Luft wirken auf beiden Seiten ganz gleichmässig ein, und ist einmal das Gleichgewicht hergestellt, so bleibt es bestehen, welches auch die Aenderungen des Barometerstandes oder der Temperatur sind.

Um das äussere Volumen dieser beiden Ballons ganz gleich zu machen, füllte Regnault jeden mit Wasser, befestigte sie unter Schalen einer starken Wage und equilibrirte sie in der Luft. War das Gleichgewicht scharf hergestellt, so wurden beide Ballons in dasselbe Gefäss mit Wasser getaucht. Der kleinere der beiden Ballons verdrängte dann weniger Wasser als der grosse, das Gleichgewicht wurde also gestört, da ersterer weniger an Gewicht verlor. Sei das Gewicht, welches auf Seite des grössern hinzugefügt werden musste, gleich n Grammen. Es genügte dann, an dem kleinern Ballon eine an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre zu befestigen, welche n Cm. Cub. Wasser verdrängte, um zu bewirken, dass dieser ebenso viel Wasser oder Luft aus der Stelle drängte, als der grössere. War dann einmal das Gleichgewicht in der Luft durch Zulegen der nothwendigen Gewichte an der Seite des leichtern Ballons hergestellt, so blieb es bestehen, wenn die beiden in Wasser getaucht wurden, es blieb auch in der Luft bestehen, wenn sich die Dichtigkeit und Temperatur der Luft änderte. Die Ballons wurden ausgeleert, getrocknet und der eine derselben, der nur als Gegengewicht dienen sollte, hermetisch verschlossen. Zur Prüfung der Gleichheit beider Ballons wurde dann vor dem Beginne der Versuche auch der Hahn des zur Aufnahme der Gase bestimmten Ballons geschlossen, das Gleichgewicht hergestellt, und die Ballons 15 Tage lang so an der Wage gelassen. Es zeigte sich nicht die geringste Störung des Gleichgewichts, obwohl während dieser Zeit der Barometerstand zwischen 741^{mm} und 771^{mm} schwankte und die Temperatur von 0^0 bis auf 17^0 C. stieg.

Im Uebrigen war Regnault's Versuchsmethode ganz die frühere, er bestimmte den Gewichtsunterschied, je nachdem der eine Ballon mit Gas unter dem Drucke H oder unter dem sehr kleinen Drucke h gefüllt war; nur eliminirte er noch die Correctionen, welche durch eine Aenderung in der Temperatur des den Ballon erfüllenden Gases nothwendig werden, indem er bei der Füllung und der darauf folgenden Entleerung den Ballon immer in ein grosses Gefäss, welches mit schmelzendem Eise gefüllt war, einsetzte. Bevor dann eine Wägung vorgenommen wurde, wartete man, bis dieser Ballon die Temperatur der Wage und des als Gegengewicht dienenden Ballons angenommen hatte. Ist dann H der Druck, unter welchem der Ballon gefüllt war, h der Druck des noch in demselben zurückbleibenden Gases, nachdem der Ballon ausgepumpt ist, ist ferner P das Gewicht des gefüllten, p dasjenige des leeren Ballons, so ist $P-p$ das Gewicht des den Ballon bei der Temperatur 0^0 und unter dem Drucke $H-h$ erfüllenden Gases, somit

$$(P-p)\,\frac{760}{H-h}$$

das Gewicht des den Ballon bei 0^0 und 760^{mm} Druck erfüllenden Gases. Haben P', p', H', h' dieselbe Bedeutung, wenn sich trockne Luft in dem

Ballon befindet, so ist

$$(P'-p')\frac{760}{H'-h'}$$

das Gewicht der den Ballon bei 0^0 und 760^{mm} erfüllenden Luft, die gesuchte Dichtigkeit des Gases ist somit

$$\varDelta=\frac{(P-p)\,(H'-h')}{(P'-p')\,(H-h)}.$$

Die von Regnault nach dieser Methode erhaltenen Dichtigkeiten sind folgende:

Atmosphärische Luft	= 1,00000	Sauerstoff	= 1,10563
Stickstoff	= 0,97137	Kohlensäure	= 1,52901
Wasserstoff	= 0,06926.		

Die Zahlen, welche Regnault gefunden hat, sind also fast identisch mit den von Dumas und Boussingault aus ihren Versuchen abgeleiteten Werthen.

Wir haben vorhin erwähnt, dass wegen der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen, sowie vom Gay-Lussac'schen Gesetze es nicht strenge richtig sei, die Dichtigkeit eines Gases als den Quotienten der Gewichte eines gegebenen Gasvolumens und eines unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen stehenden gleichen Volumens athmosphärischer Luft zu definiren. Auch dieses hat Regnault durch eine Anzahl Versuche experimentell nachgewiesen. Für die sogenannten permanenten Gase, Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff fand er zwar, dass die nach der letzten Definition bestimmten Dichtigkeiten mit denen bei 0^0 und 760^{mm} berechneten übereinstimmten, dass also die Dichtigkeit der letztern Gase in Bezug auf Luft, welche unter gleichem Druck steht und dieselbe Temperatur hat, unabhängig ist von Druck und Temperatur. Für die Kohlensäure ist das jedoch nicht mehr der Fall. Bei 0^0 fand er das Gewichtsverhältniss der Kohlensäure und der unter gleichem Drucke stehenden Luft:

bei $760{,}00^{mm}$	1,52910
„ 374,13	1,52366
„ 224,17	1,52145.

Unter schwächern Drucken als dem der Atmosphäre wird also die Kohlensäure schon merklich stärker zusammengedrückt als die atmosphärische Luft.

Gleiches gilt von dem Einfluss der Temperatur; eine Vergleichung der in dem Ballon bei 100^0 und 760^{mm} enthaltenen Gewichte Kohlensäure und Luft ergab als Gewichtsverhältniss 1,52418, so dass also bezogen auf Luft gleicher Temperatur die Dichtigkeit der Kohlensäure mit steigender Temperatur merklich kleiner wird. Dagegen zeigte sich, dass bei der Temperatur 100^0 die Dichtigkeit der Kohlensäure, bezogen auf unter gleichem Drucke stehende Luft, sich viel weniger mit dem Drucke

ändert; denn war der Ballon bei 100° einmal mit Kohlensäure, ein anderes Mal mit Luft unter dem Drucke 383,39mm gefüllt, so fand sich für das Gewichtsverhältniss dieser Gase sehr nahe derselbe Werth, wie derjenige, welchen er erhalten hatte, als der Ballon unter dem Drucke 760mm mit diesen Gasen gefüllt war. Wir haben die von Regnault gefundenen Werthe bereits im I. Bande p. 377 mitgetheilt und gezeigt, dass bei 100° die Abweichung der Kohlensäure von dem Mariotte'schen Gesetz bei Vermehrung des Druckes von 383mm auf 760mm nicht grösser ist als diejenige der Luft bei niedriger Temperatur.

Regnault wandte den zu den eben erwähnten Versuchen benutzten Ballon ebenfalls an, um das Gewicht von 1 Cm. Cb. Luft, somit die Dichtigkeit der Luft neuerdings zu bestimmen[1]). Da bei diesem Versuche alle die in den letzten Paragraphen erwähnten Vorsichtsmaassregeln zu nehmen sind, so kann derselbe als ein ausgezeichnetes Beispiel derselben angesehen werden; aus dem Grunde wollen wir ihn etwas vollständiger anführen.

Aus den von Regnault nach der soeben angegebenen Methode erhaltenen Versuchsresultaten erhält man[2]) für das Gewicht der trocknen bei 0° und unter 760mm Druck den Ballon erfüllenden Luft

$$p = 12{,}778266^{gr}.$$

Das Gewicht des Ballons fand sich, wenn er trocken und bei geöffnetem Hahne, so dass er mit derselben Luft als die Umgebung der Wage erfüllt war, bei einem Barometerstande von 757mm,89 und der Temperatur 4°,2 C. gewogen wurde,

$$p' = 1258^{gr},55.$$

Darauf wurde der Ballon bei 0° vollständig mit luftfrei gekochtem Wasser gefüllt, und nachdem er dann die Temperatur der Wage angenommen hatte, gewogen. Bei dieser Erwärmung braucht man nicht in Folge der Ausdehnung des Wassers zu befürchten, dass der Ballon springt, da das Wasser erst bei circa 9° wieder das Volumen einnimmt, welches es bei 0° ausfüllte. Das Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons fand sich bei der Temperatur 6°,2 und 761mm,77

$$P' = 11126^{gr},17.$$

Bei diesen Angaben ist die von den Gewichten verdrängte Luft bereits berücksichtigt, wir haben daher nur noch das Gewicht der von dem mit Wasser gefüllten Ballon verdrängten Luft zu berücksichtigen, um das wahre Gewicht des Wassers zu erhalten. Die von der Hülle des Ballons verdrängte Luft brauchen wir nicht zu berechnen; denn da die Hülle bei 758mm und 4° ein scheinbares Gewicht von 1258gr,55 zeigte, so werden wir diese Zahl auch für das scheinbare Gewicht des Ballons nehmen dürfen, als er mit Wasser gefüllt gewogen wurde, da bei letzterer Wägung

1) *Regnault*, a. a. O. Troisième Mémoire.
2) *Lasch*, Poggend. Ann. Ergänzungsband III. *Kohlrausch* in den Schriften der naturforschenden Gesellschaft zu Marburg. VII. Bd. 1857.

die Temperatur nur 2^0 und der Barometerstand nicht 4^{mm} höher war. Das scheinbare Gewicht des den Ballon bei 0^0 erfüllenden Wassers ist daher

$$P = 11126^{gr},17 - 1258^{gr},55 = 9867^{gr},62.$$

Die Temperatur des Ballons bei der Wägung war $6^0,2$; das Gewicht der Luft, welches den Ballon bei 0^0 ausfüllte, war $12^{gr},778$; nehmen wir nun an, dass der Druck des in der Luft vorhandenen Dampfes zur Zeit der Wägung 4,9 Millimeter war, so erhalten wir für das Gewicht der von jenem Wasser verdrängten Luft:

$$12,778 \frac{1}{1 + 0,003665 \,.\, 6} \frac{756,87 + {}^5/_8 \,.\, 4,90}{760} = 12^{gr},473.$$

Das Gewicht des Wassers von 0^0, welches den Ballon bei 0^0 anfüllt, ist demnach

$$9867,62 + 12,473 = 9880^{gr},093.$$

Um nun den Cubikinhalt des Ballons in Cubikcentimetern zu erhalten, müssen wir hieraus berechnen, wie viel der mit Wasser gefüllte Ballon gewogen haben würde, wenn das Wasser statt der Temperatur 0^0 die Temperatur der grössten Dichtigkeit gehabt hätte. Ist die Dichtigkeit des Wassers bei 4^0 gleich 1, so ist dieselbe bei 0^0 nach Kopp 0,9998769. Da nun die Gewichte gleicher Volumina der Körper sich verhalten wie die Dichtigkeiten, so ergibt sich für das Gewicht des den Ballon bei 0^0 anfüllenden Wassers von 4^0

$$9880,093 \cdot \frac{1}{0,9998769} = 9881^{gr},309.$$

Eine direkte Wägung des bei 4^0 mit Wasser von 4^0 gefüllten Ballons gab für das Gewicht des Wassers

$$9882^{gr},152.$$

Als Ausdehnungscoefficienten des Ballons gibt Regnault an 0,0000235; darnach berechnet sich das Gewicht des den Ballon bei 0^0 anfüllenden Wassers von 4^0

$$9882,152\,(1 - 0,0000235 \cdot 4) = 9881^{gr},232.$$

Nehmen wir das Mittel aus den beiden so gefundenen Werthen als das Gewicht des Wassers von 4^0, welches den Ballon bei der Temperatur 0^0 anfüllen würde, so erhalten wir

$$9881^{gr},2705.$$

Dieselbe Zahl gibt uns den Rauminhalt des Ballons bei 0^0 in Cubikcentimetern, da ein Gramm Wasser bei 4^0 gerade ein Cubikcentimeter ausfüllt. Da nun das Gewicht der gesammten bei 0^0 und 760^{mm} Druck den Ballon erfüllenden Luft gleich $12^{gr},778266$ war, so ist das Gewicht von einem Cubikcentimeter Luft

$$\frac{12,778266}{9881,2705} = 0,00129318.$$

Aus den vorhin angegebenen Dichtigkeiten der Gase erhält man daher das Gewicht von 1 Cubikcentimeter

atmosphärischer Luft = 0,00129318
Stickstoff . . . . = 0,00125616
Sauerstoff . . . . . . = 0,00142980
Wasserstoff . . . . . = 0,00008957
Kohlensäure . . . . . = 0,00197741,

woraus man das Gewicht einer beliebigen Menge dieser Gase unter irgend einem Drucke und bei irgend einer Temperatur berechnen kann.

Wir müssen schliesslich noch erwähnen, dass die hier angegebenen Zahlen nur das Gewicht eines Cubikcentimeters Gas zu Paris unter einer Breite von $48^0\ 50'\ 14''$ und einer Höhe von 60 Meter über dem Niveau des Meeres bedeuten. An andern Orten erhalten die Zahlen etwas andere Werthe. Denn in einer anderen Breite und in einer anderen Höhe über dem Meere ist die Intensität der Schwere eine andere, deshalb ändert sich auch der hydrostatische Druck, welchen eine Quecksilbersäule von 760^{mm} ausübt. Die Luft von 0^0, welche diese Quecksilbersäule trägt, ändert deshalb auch ihre Dichtigkeit und zwar in demselben Verhältniss, als die Schwere sich ändert. Wegen der Berechnung dieser Aenderung verweisen wir auf die Abhandlung von Regnault und auf die Entwicklungen der §§. 41 ff. des ersten Theiles; wir bemerken nur, dass dieselbe äusserst klein ist, es wird z. B. in Berlin der Werth für atmosphärische Luft

0,001293606,

so dass die Aenderung erst bei einer Wägung von 1 Liter Luft auf die Milligramme von Einfluss ist, ein Einfluss, der meist durch eine Unsicherheit in der Bestimmung des Feuchtigkeitszustandes der Luft überwogen wird.

Zweites Kapitel.

Die Fortpflanzung der Wärme.

§. 18.

Nachweis der Wärmestrahlung. Messinstrumente. Wenn wir einen Körper in einer Umgebung haben, deren Temperatur niedriger ist als die Temperatur des Körpers selbst, so beobachtet man stets, dass die Temperatur des Körpers eine allmählich immer niedrigere wird, so lange bis sie der Temperatur der Umgebung gleich geworden ist. Ebenso beobachtet man umgekehrt, dass in einer Umgebung höherer Temperatur diejenige eines Körpers so lange steigt, bis sie derjenigen der Umgebung gleich geworden ist. Dieser Austausch der Wärme zwischen Körpern erfolgt um so rascher unter übrigens gleichen Umständen, wenn sich die Körper verschiedener Temperatur direkt berühren. Auf dieser Erfahrung beruhen die Mittel, welche man anwendet, um einen Körper zu erwärmen,

indem man ihn möglichst innigst und möglichst ausgedehnt mit einem wärmeren Körper in Berührung bringt. Die Wärme dringt dann in den zu erwärmenden Körper ein und breitet sich in demselben aus.

Man kann sich indess leicht überzeugen, dass ein Körper in einer kältern Umgebung sich abkühlt, in einer wärmern sich erwärmt, auch ohne dass er direkt mit einem kältern oder wärmern Körper in Berührung ist; ein wärmerer Körper strahlt gegen seine kältere Umgebung Wärme aus, und indem die kältere Umgebung diese ausgestrahlte Wärme auffängt, erwärmt sie sich selbst.

Dass in der That eine solche Ausstrahlung von Wärme aus einem wärmern Körper und eine Erwärmung durch aufgefangene Strahlung stattfindet, davon überzeugt man sich sofort in der Nähe eines heissen Körpers, etwa eines warmen Ofens. Denn die dem Ofen zugewandte Seite des Körpers fühlt Erwärmung, ohne dass die an dieselbe angrenzende Luft eine höhere Temperatur hat als die Luft an der dem Ofen abgewandten Seite des Körpers. Diese Wärme geht von dem Ofen aus und pflanzt sich von demselben zu uns fort, denn wir nehmen sie nicht mehr wahr, sobald zwischen uns und dem Ofen sich ein Schirm von Pappe oder von Metall befindet. Wir können deshalb in der That behaupten, dass der Ofen die Wärme ausstrahlt, in ähnlicher Weise wie ein leuchtender Körper das Licht ausstrahlt. Aehnliches zeigen alle warmen Körper; die tägliche Erfahrung zeigt uns, dass durch Strahlung von der Sonne die Wärme zu uns kommt, dass die Sonnenstrahlen wie die Bringer des Lichtes, so auch die Quelle der Wärme auf der Erde sind. Selbst im Winter, wenn die Luft so kalt ist, dass wir den Hauch unseres Mundes sehen können, fühlen wir die Wärme der Sonnenstrahlen. Von einer Flamme strahlt wie das Licht auch die Wärme aus, und überall hin, wohin das Licht dringt, dringen auch die Wärmestrahlen, wie man sich durch empfindliche Thermometer oder andere gleich zu erwähnende Thermoskope überzeugen kann.

Die Wärmestrahlen sind selbst im Stande, andere Körper ohne sie merklich zu erwärmen zu durchsetzen, wie wir uns dadurch überzeugen können, dass die Sonnenstrahlen, nachdem sie ein Fenster durchsetzt haben, ihnen ausgesetzte Körper erwärmen, während die Fensterscheiben keine merkliche Temperaturerhöhung zeigen. Gleiches zeigt sich, wenn man ein Thermometer in der Nähe einer Flamme aufhängt, und zwischen die Flamme und das Thermometer eine dünne Glasplatte bringt; auch dann steigt das Thermometer sofort in Folge der Wärmestrahlen, welche die Glasplatte durchdringen, ohne sie merklich zu erwärmen.

Man schliesst aus diesen Erfahrungen, dass die Wärme sich von einem Körper aus nach allen Richtungen ausbreiten kann, dass sie durch die Körper hindurchdringen kann in ähnlicher Weise wie das Licht, ohne die Körper zu erwärmen, wie das Licht die Körper durchdringt, ohne in die Körper überzugehen und sie leuchtend zu machen. Es würde darnach die Wärme nicht nur an oder in den Körpern vorhanden sein können, wie es nach dem Bisherigen und nach der vorhin erwähnten Art der Fortpflanzung scheinen könnte, sondern die Wärme würde auch als solche existiren können, wie das Licht.

Man hat indess gegen diese schon von Mariotte im Jahre 1686[1]) gezogenen Schlüsse den Einwurf gemacht, dass die Wärme in der That die Körper nicht durchdringe, ohne sie zu erwärmen, dass vielmehr dieselbe, wenn sie auf einen Körper treffe, in demselben sich von Schicht zu Schicht fortpflanze, und dass erst von der hintern Fläche aus Wärme wieder ausstrahle; es sprach für diese Anschauung, dass nach dem Durchgange durch einen Körper, wie eine Glasplatte, stets eine Schwächung der Wärme eintrat. Indess lässt sich die Unhaltbarkeit dieses Einwurfs sehr leicht nachweisen. Zunächst hat man später einen Körper kennen gelernt, welcher zwischen die Wärmequelle und das Thermometer gebracht, die Erwärmung desselben kaum merklich schwächt, während er selbst keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung zeigt, nämlich das klare Steinsalz. Ferner würde nach dieser Anschauung des Vorganges jedenfalls eine merkliche Zeit vergehen, ehe das Thermometer erwärmt wird, wenn man nach Vorsetzung einer Glasplatte in einiger Entfernung eine Wärmequelle anbrächte, da wir wissen, dass in Glas die Temperaturerhöhung nur sehr langsam fortschreitet. Es ist das jedoch nicht der Fall, sondern in demselben Moment, in welchem wir z. B. die Flamme entzünden, beginnt der steigende Gang des Thermometers. Ferner müsste dann alles, was die Temperaturerhöhung des Glases steigert, auch die Wirkung auf das Thermometer verstärken; man kann sich aber leicht überzeugen, dass ein Ueberzug von Russ auf der der Flamme zugewandten Seite des Glases die Temperatur des letztern erhöht, die Wirkung auf das Thermometer hingegen wird dadurch bedeutend abgeschwächt.

Den überzeugendsten Beweis aber, dass die Wärme sich unabhängig von den Körpern fortpflanzt, dass sie durch kalte Körper hindurchdringen kann, lieferte ein Versuch von Prevost[2]). Er befestigte an dem Rohre eines Springbrunnens einen Ansatz von zwei parallelen Lamellen, so dass er eine Wasserschicht von der Dicke eines halben Millimeter erhielt, welche sich jeden Augenblick erneuerte. An die eine Seite dieser Wasserschicht stellte er ein Luftthermometer, und stellte dann an die andere Seite eine Kerze oder ein heisses Eisen. Sofort zeigte dann das Thermometer eine Erhöhung der Temperatur an. Es ist aber klar, dass hier die allmähliche Fortpflanzung der Wärme durch das Wasser nicht stattfinden konnte, da die Wasserschicht sich immerfort erneuerte, eine Erwärmung derselben also nicht eintreten konnte.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die Wärme sich ausser auf die zuerst erwähnte Weise, durch allmähliches Fortschreiten im Innern der Körper von einer Wärmequelle aus, auch unabhängig von den Körpern nach Art der Lichtstrahlen ausbreiten kann. Wir wenden uns zunächst zur Betrachtung der letztern Art der Fortpflanzung und werden sehen, dass die Wärmestrahlen in ihrem Verhalten denselben Gesetzen folgen wie die Lichtstrahlen. Unsere erste Aufgabe ist es, die zu diesem Studium nöthigen Apparate zu beschaffen.

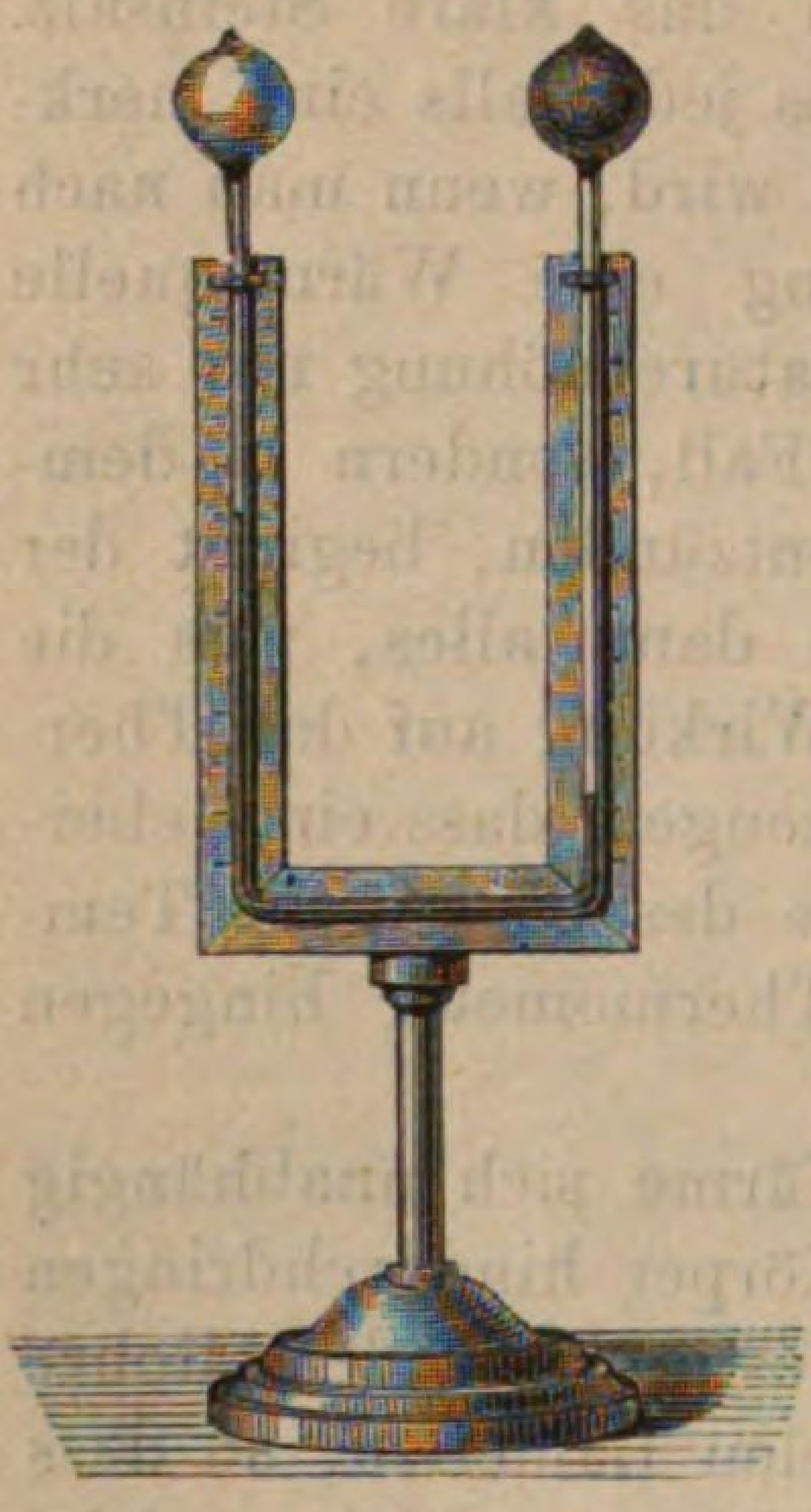
Wir können die Wärmestrahlen nur dadurch erkennen, dass wir sie auf Apparate fallen lassen, welche gegen dieselben empfindlich sind, wie

---

1) *Mariotte,* Traité des couleurs Bd. II, discours I. Paris 1686.
2) *Prevost,* Journal de physique etc. par Delametherie 1811.

das Auge gegen die Lichtstrahlen, welche also von ihnen erwärmt werden. Die gewöhnlichen Quecksilberthermometer sind schon solche Apparate, denn der Strahlung von einem warmen Körper ausgesetzt, zeigen sie Temperaturerhöhung an. Indess sind zur Untersuchung strahlender Wärme die gewöhnlichen Thermometer wenig geeignet, weil es bei diesen immer eine merkliche Zeit dauert, ehe das Quecksilber erwärmt wird und sich ausdehnt. Schon frühe hat man daher zur Untersuchung der strahlenden Wärme Luftthermometer angewandt, und zwar hauptsächlich das ursprünglich von Rumford construirte, später von Leslie etwas abgeänderte Differentialthermometer. Dasselbe (Fig. 27) besteht aus zwei Glaskugeln, welche durch eine zweimal gebogene Röhre mit einander verbunden sind, so dass, wenn der mittlere Theil der Röhre horizontal ist, die beiden an die Kugeln angeschmolzenen Enden vertical in die Höhe ragen und an ihren oberen Enden die Kugeln tragen. Die Kugeln und die Röhre sind mit Luft gefüllt, und ausserdem befindet sich in dem horizontalen Theile der Röhre eine kleine Flüssigkeitssäule, am besten concentrirte Schwefelsäure. Der Apparat ist vollständig geschlossen, so dass das Innere nicht mit der äussern Luft communicirt. Es wird nun dafür Sorge getragen, dass der Flüssigkeitsindex gerade in der Mitte des horizontalen Theiles der Röhre steht, wenn die Temperatur in beiden Kugeln gleich ist; wird dann die Temperatur der einen Kugel erhöht, so steigt die Elasticität der in ihr eingeschlossenen Luft, und die Flüssigkeitssäule wird gegen die andere Kugel getrieben, so weit bis in Folge der Compression der eingeschlossenen Luft die Elasticität derselben in der zweiten Kugel gleich derjenigen der wärmern Luft in der ersten Kugel wird. Man kann demnach aus der Stellung der Flüssigkeitssäule auf die Temperaturverschiedenheit der in den Kugeln eingeschlossenen Luft schliessen, und man sieht leicht, wie man dieses Thermoskop auch zu einem Messinstrumente machen kann.

Fig. 27.



Bei den Versuchen wird nun die eine Kugel auf constanter Temperatur erhalten, auf die andere lässt man die Wärmestrahlung wirken. Letztere überzieht man zweckmässig mit einer dünnen Schicht von Lampenruss, da ein Körper mit matter schwarzer Oberfläche sich erfahrungsgemäss durch Aufnahme der strahlenden Wärme stärker erwärmt als ein Körper mit glänzender nicht schwarzer Oberfläche.

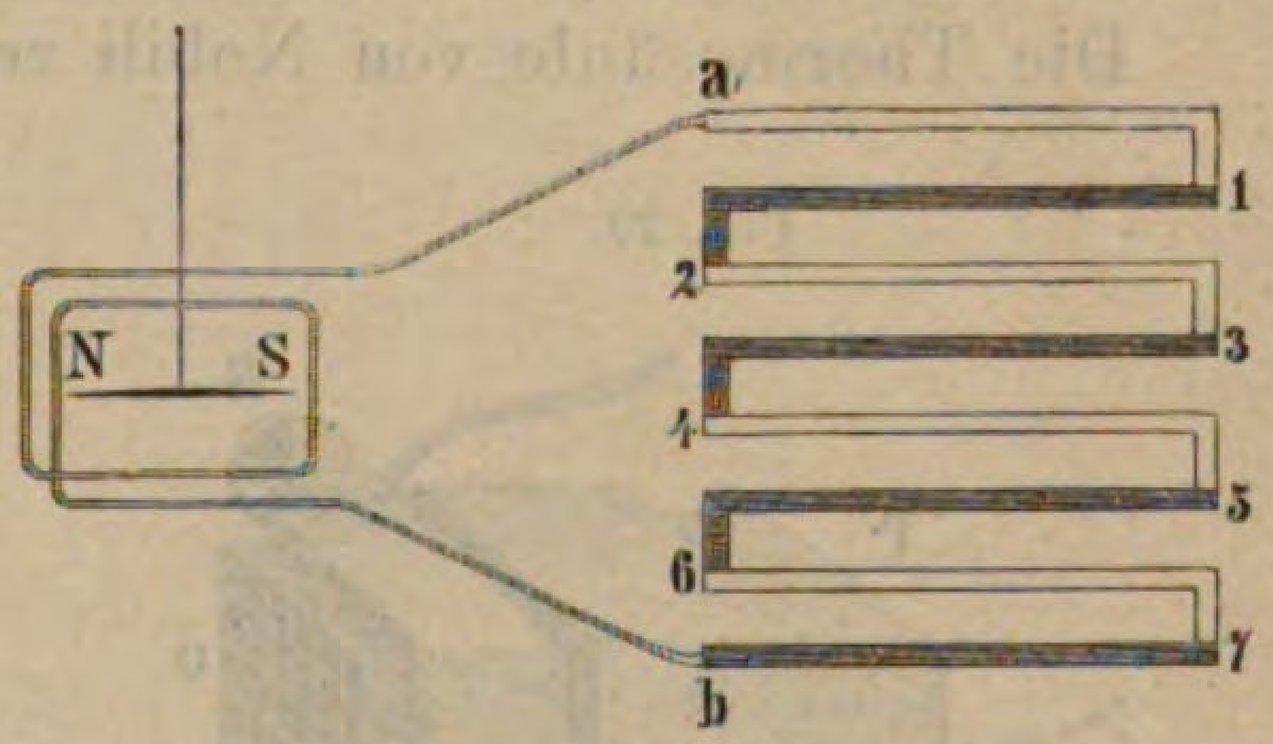
Die Empfindlichkeit eines solchen Apparates lässt nichts zu wünschen übrig, da es nur einer geringen Wärmemenge bedarf, um die in der Kugel eingeschlossene Luft merklich zu erwärmen, und da der Ausdehnungscoefficient der Gase so gross ist, dass schon eine kleine Temperaturerhöhung eine merkliche Bewegung der Flüssigkeitssäule veranlasst. Die Form und nothwendige Grösse des Apparates ist indess ein Mangel desselben, welcher ihn zu einer grossen Zahl von Versuchen weniger brauchbar macht, zu allen denen, bei welchen man ein Thermoskop von geringer Ausdehnung

braucht. Ferner ist es ein Mangel, dass er die Temperaturerhöhungen nicht momentan angibt, da zunächst das Glas erwärmt werden muss, ehe die Elasticität der eingeschlossenen Luft wachsen kann.

Von diesen Mängeln ist ein anderes Thermoskop frei, die Thermosäule, welche deshalb und wegen der noch grössern Empfindlichkeit jetzt fast ausschliesslich zu den Untersuchungen über strahlende Wärme benutzt wird. Die Eigenschaften der Thermosäule werden ausführlich im nächsten Theile besprochen werden, hier werde nur soviel darüber gesagt, um die mit derselben zur Beobachtung der strahlenden Wärme angestellten Versuche verstehen zu können.

Wenn man eine Anzahl von Wismuth- und Antimonstäbchen in der Weise, wie Fig. 28 zeigt, zusammenlöthet und so biegt, dass die erste, dritte, überhaupt die ungeraden Löthstellen beisammen liegen, die zweite, vierte, überhaupt die geraden Löthstellen davon entfernt sind, wenn man dann das Ende *a* des ersten Wismuthstäbchens und das Ende *b* des letzten Antimonstäbchens durch einen Draht verbindet, und nun die eine Reihe der Löthstellen erwärmt, während man die Temperatur der andern ungeändert erhält, so zeigt der die Enden *a* und *b* verbindende Draht gewisse Erscheinungen, welche uns den Beweis liefern, dass derselbe von einem elektrischen Strome durchflossen ist. Werden die ungeraden Löthstellen erwärmt, so fliesst der elektrische Strom von *b* nach *a*, werden die geraden Löthstellen erwärmt, so fliesst er umgekehrt durch den Draht von *a* nach *b*. Das bequemste Mittel zum Nachweis dieser Thatsache bietet eine kleine Magnetnadel. Eine solche Nadel hat bekanntlich die Eigenschaft, sich immer so zu stellen, dass ihre Längsrichtung mit der Richtung des astronomischen Meridians einen bestimmten Winkel bildet, nämlich sich in diejenige des sogenannten magnetischen Meridians einstellt. Führen wir nun um eine solche aufgehängte Nadel einen Draht, durch welchen ein elektrischer Strom hindurchgeht, so herum, dass er im Norden der Nadel aufsteigt, über der Nadel parallel der Nadel liegt, im Süden der Nadel wieder absteigt, dann unter der Nadel derselben wieder parallel liegt, so wird die Nadel aus dem magnetischen Meridian abgelenkt, und zwar je nach der einen oder andern Richtung des Stromes entweder so, dass der Nordpol der Nadel nach Osten oder so, dass derselbe nach Westen gedreht ist. Sie kommt dann nach einigen Schwankungen in einer Lage zur Ruhe, welche einen, je nach der Stärke des elektrischen Stromes, grössern oder kleinern Winkel mit dem magnetischen Meridian bildet. Führt man nun den mit den Enden *a* und *b* (Fig. 28) verbundenen Draht in der angegebenen Weise um eine Magnetnadel, so beobachtet man bei einer Erwärmung der einen Reihe der Löthstellen eine Ablenkung der Magnetnadel, welche, je nachdem die eine oder andere Reihe der Löthstellen erwärmt ist, den Nordpol an die Ostseite oder Westseite des Meridians bringt, und welche um so grösser wird, je grösser die Temperaturdifferenz der verschiedenen Reihen der Löthstellen ist. Darin liegt zugleich der

Fig. 28.



Beweis, dass der durch die Erwärmung erzeugte elektrische Strom mit der stärkern Erwärmung stärker wird. Die Ablenkung der Nadel tritt, wenn der Apparat hinlänglich empfindlich ist, ebenso ein, wenn wir Wärmestrahlen auf die eine Reihe der Löthstellen fallen lassen, als wenn wir sie mit einer Lampe erwärmen, deshalb ist er sehr geeignet, um die Wärmestrahlung zu beobachten.

Der Erste, welcher diese Wirkung der Wärme zum Studium der strahlenden Wärme anwandte, war Nobili[1]. Derselbe construirte einen Apparat, welchen er Thermomultiplicator nannte, und welcher aus einer Combination von Wismuth- und Antimonstäbchen bestand, der Thermosäule, die bei der geringsten Temperaturdifferenz der Löthstellen einen elektrischen Strom gab, und einem Galvanometer, einer Zusammenstellung zweier Magnetnadeln, um welche der Draht in einer solchen Weise herumgeführt war, dass sie auch durch den schwächsten elektrischen Strom aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkt wurde.

Die Thermosäule von Nobili zeigt Fig. 29 in perspectivischer Ansicht;

Fig. 29.

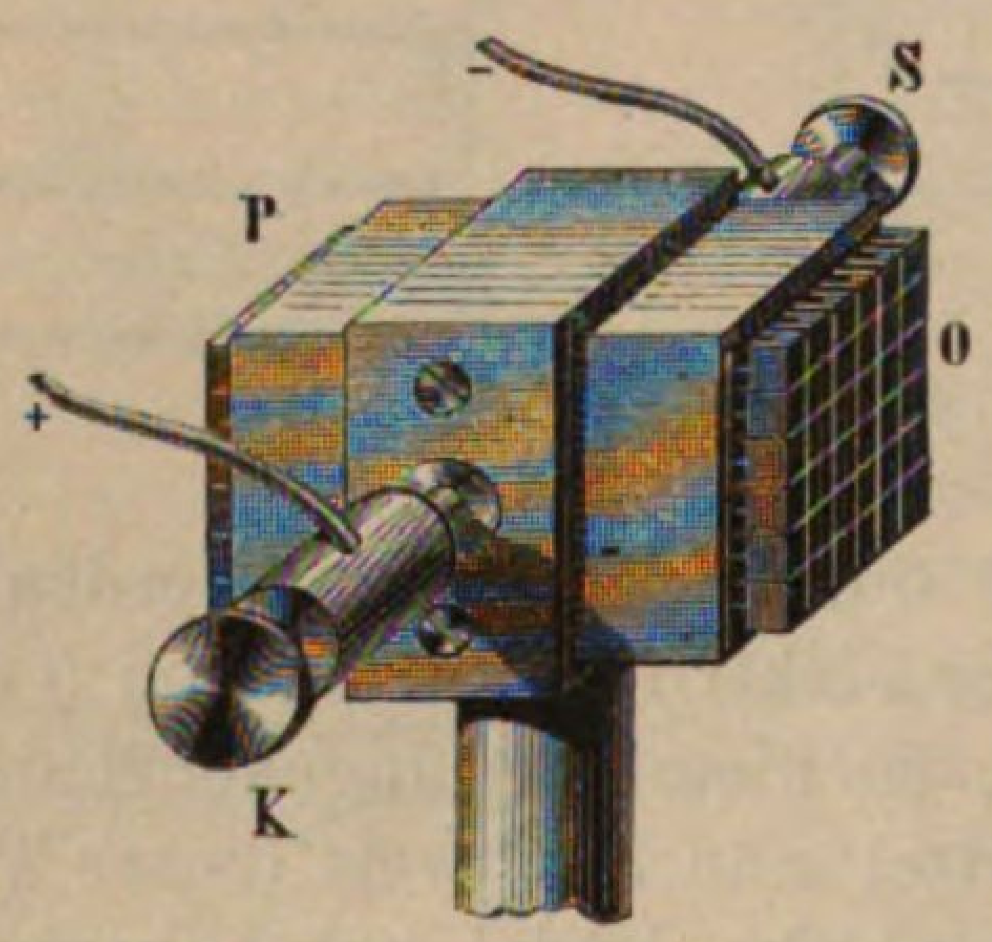


Fig. 30.

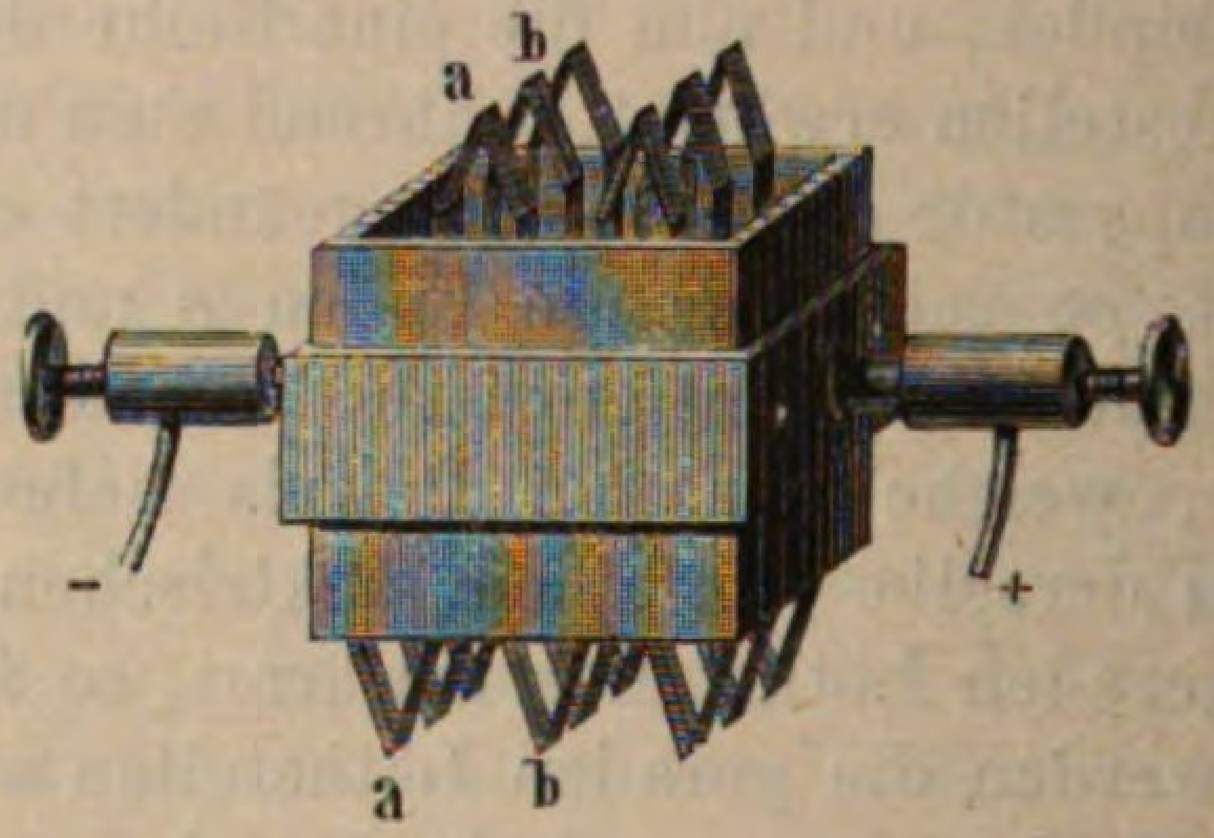


Fig. 30 zeigt die Anordnung der einzelnen Theile. Eine Anzahl Wismuth- und Antimonstäbchen *aa* und *bb* sind, Fig. 30, abwechselnd unter sehr scharfen Winkeln aneinander gelöthet, und in mehrere parallele Reihen geordnet, welche, an ihren Enden zusammenhängend, eine einzige Metallkette bilden. Die ganze Kette bildet ein Parallelepiped und ist von einem Ringe umgeben. Die Stäbchen berühren sich nur an den Enden, der Zwischenraum, den sie zwischen sich und dem Ringe lassen, ist mit Harz ausgegossen, so dass das Ganze eine compacte Masse bildet, deren Vorderfläche O und Hinterfläche P (Fig. 29) aus den Löthstellen der Stäbchen gebildet wird. Diese Flächen sind mit Russ sorgfältig geschwärzt. Das erste Wismuthstäbchen ist mit der Klemmschraube K, das letzte Antimonstäbchen mit der Klemmschraube S in metallischer Verbindung.

Wie man sieht, ist es bei dieser Anordnung erreicht, dass die sämmtlichen ungeraden Löthstellen an der einen Seite der Säule, vielleicht bei O, die geraden sämmtlich an der andern Seite bei P sich befinden. Wird daher K mit S durch einen Draht verbunden, und nun die eine Seite der Säule auch nur um das Geringste wärmer gemacht als die andere Seite, so wird der Draht von einem Strome durchflossen.

1) *Nobili*, Bibliothèque universelle de Genève. T. XLIV. Poggend. Ann. Bd. XX.

Zum Nachweise und zur Messung des Stromes dient das Galvanometer (Fig. 31). Die wesentlichen Theile desselben sind, nach dem Vorigen, die Drahtwindungen, durch welche der Strom hindurchgeht, und die zwischen den Windungen hängende Nadel, welche von dem Strome abgelenkt wird.

Fig. 31.

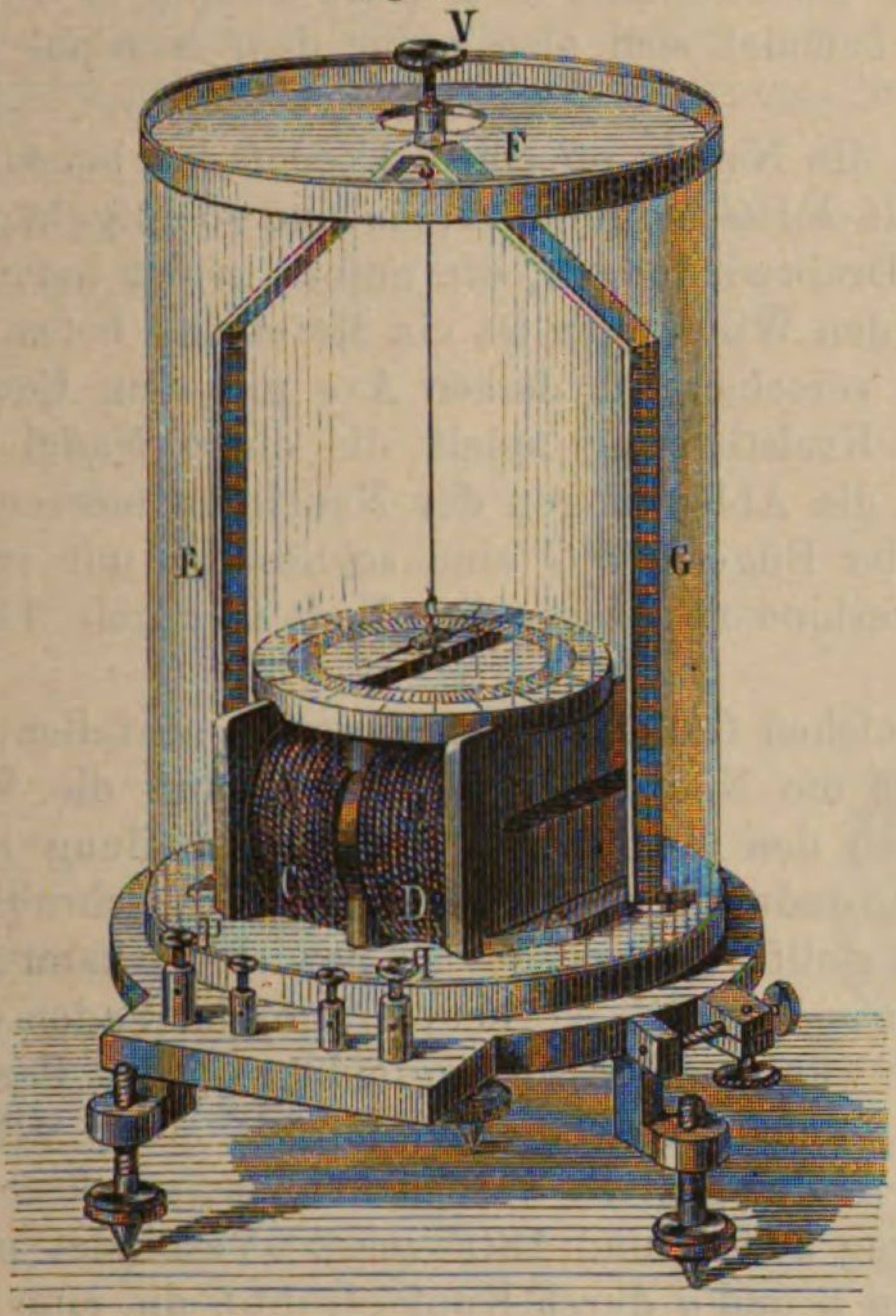


Fig. 32.

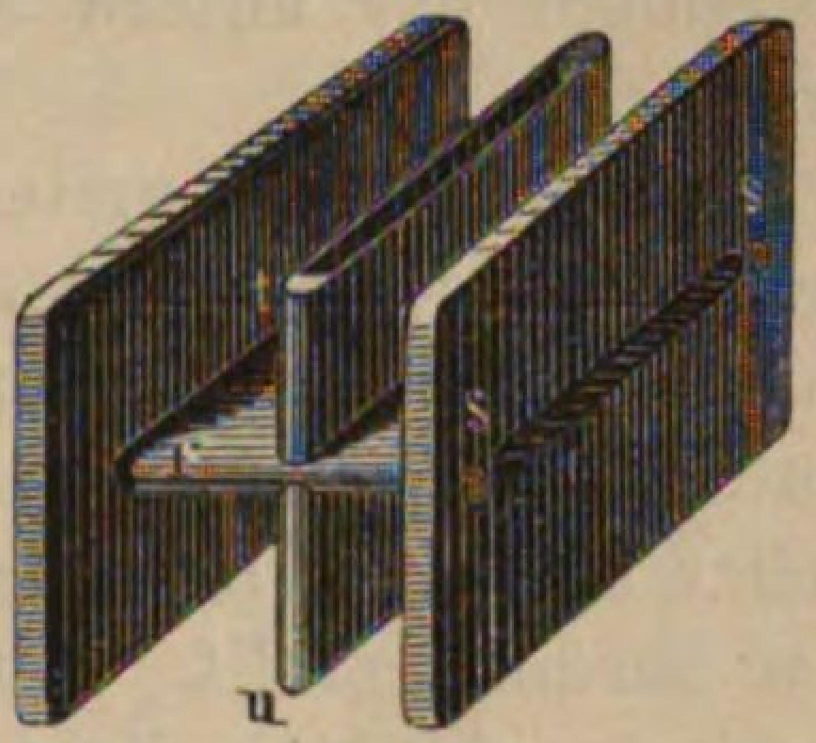
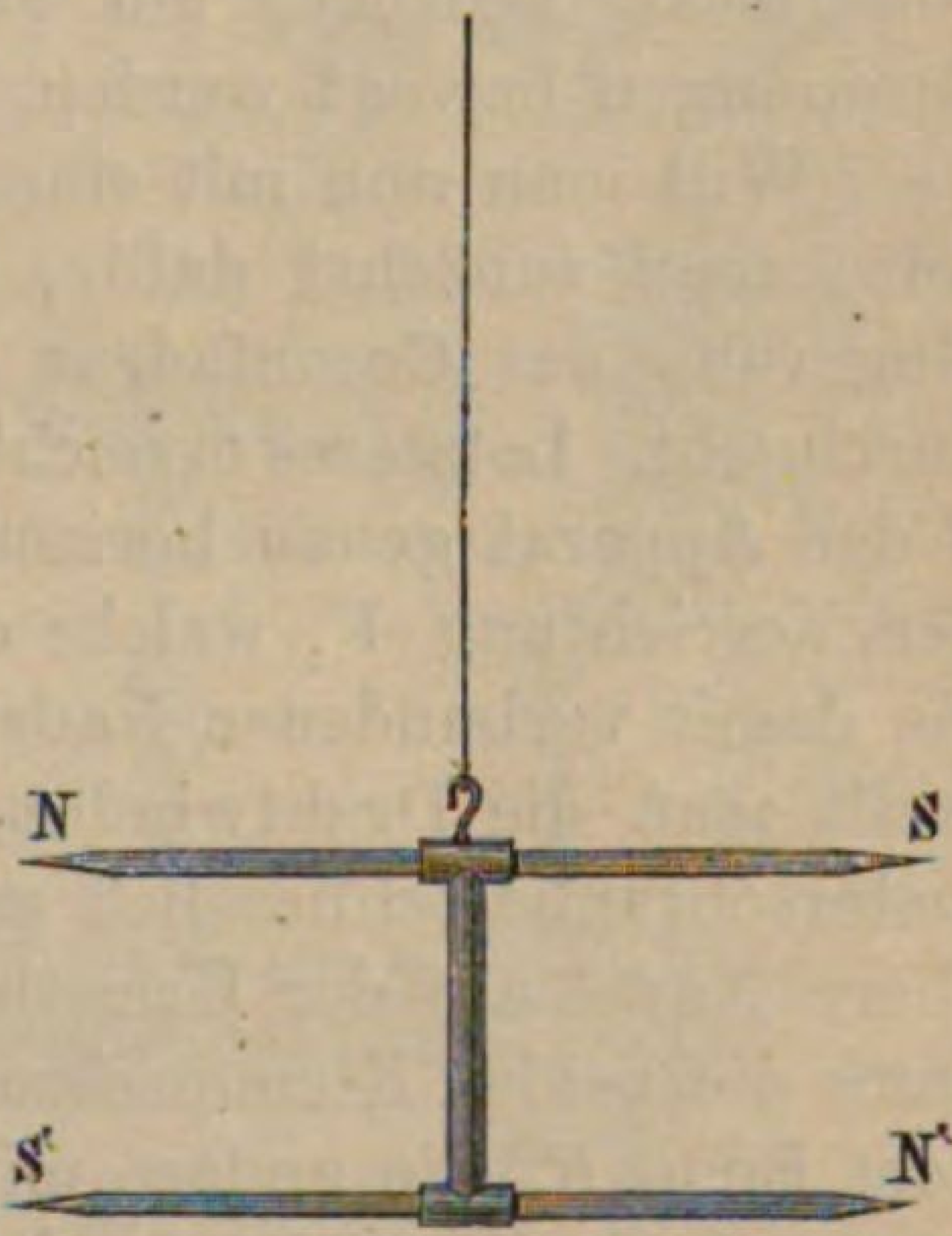


Fig. 33.



Die Drahtwindungen *ABCD* sind um ein Holzrähmchen geführt, dessen Einrichtung Fig. 32 noch besonders zeigt. Zwei verticale Brettchen, welche in ihrer Mitte eine 4—5 Millimeter breite Spalte *ss* haben, sind durch die horizontalen Arme *rs* eines Kreuzchens *rstu* verbunden; um die horizontalen Arme des Kreuzchens wird der Draht gewickelt, bis der Zwischenraum zwischen den beiden Brettchen von den Windungen angefüllt ist, so dass im Innern nur ein Raum von der Breite der in den Brettchen vorhandenen Spalten, und eine verticale Spalte von der Breite der verticalen Kreuzesarme bleibt. Man wendet zu diesen Apparaten sorgfältig mit Seide übersponnenen und gefirnissten Kupferdraht an, dessen Dicke nicht zu gering ist, zwischen 0,5 und 1 Millimeter; eine Länge von 7 — 8 Meter wird in circa 80 Windungen um das Rähmchen geführt.

Das mit dem Draht umwickelte Rähmchen steht in der Mitte der Bodenplatte des Apparates Fig. 31, und die Enden der Drähte sind an den Klemmschrauben *p* und *q* befestigt, und mit denselben in metallischer Berührung.

Als Magnetnadel wird eine sogenannte Doppelnadel angewandt; dieselbe besteht aus zwei Magnetnadeln, welche (Fig. 33) in ihrer Mitte durch

ein kleines Schildkrotstäbchen verbunden und so weit von einander gehalten sind, dass wenn die untere Nadel in der horizontalen von den Drahtwindungen gelassenen Spalte sich befindet, die obere Nadel über den Windungen liegt. Die beiden Nadeln sind gleich stark magnetisirt, und so verbunden, dass wenn der Nordpol der obern Nadel in N, der Südpol derselben in S ist, der Nordpol der untern Nadel in N', der Südpol in S' ist. Der Südpol der untern Nadel befindet sich also unter dem Nordpol der obern.

In dem Galvanometer sind die Nadeln an einem Coconfaden befestigt, welcher von der Mitte des Bügels EFG herabhängt; sie sind so aufgehängt, dass die obere Nadel über den Drahtwindungen, die untere in der horizontalen Spalte frei schwebt. Auf den Windungen ist ein Metallring befestigt, welcher mit einer Kreistheilung versehen ist, dessen Axe mit dem Coconfaden zusammenfällt. Auf der Kreistheilung spielt die obere Nadel als Zeiger ein; dieselbe dient dazu, die Ablenkungen der Nadeln zu messen.

Die Drahtwindungen und der Bügel EFG sind schliesslich mit einer Glasglocke bedeckt, um zu verhindern, dass die Nadeln durch Luftströmungen bewegt werden.

Will man nun mit einem solchen Galvanometer Versuche anstellen, so sorgt man zunächst dafür, dass die Nadeln frei schweben und die Verlängerung des Coconfadens durch den Mittelpunkt der Kreistheilung hindurchgeht. Letzteres erreicht man dadurch, dass man mit den Stellschrauben S den Apparat genau horizontal stellt; um ersteres zu bewirken, kann mit der Vorrichtung V, welche oben aus der Glocke hervorragt, der Faden und die damit verbundenen Nadeln etwas gehoben und gesenkt werden. Ferner stellt man die Drahtwindungen, welche gedreht und mittels einer Mikrometerschraube schliesslich ganz fein eingestellt werden können, so, dass die obere Nadel auf der Kreistheilung auf 0^0 und 180^0 zeigt. Verbindet man dann die beiden Klemmschrauben p und q durch Kupferdrähte, die eine mit dem Ende K, die andere mit dem Ende S der Thermosäule (Fig. 29), und erwärmt die eine Seite der letztern, so cirkulirt ein Strom durch das Galvanometer und die Nadeln werden aus ihrer Gleichgewichtslage um eine bestimmte Anzahl Grade abgelenkt. Der Apparat ist so empfindlich, dass er bei der geringsten Wärmedifferenz der Löthstellen schon eine merkliche Ablenkung der Nadel zeigt; es reicht schon hin, wenn man die eine Seite der Thermosäule mit einer Metallplatte bedeckt, der andern in der Entfernung einiger Fusse die warme Hand gegenüber zu halten, um in Folge der Erwärmung, welche die Thermosäule durch die Wärmestrahlung der Hand erfährt, eine Ablenkung der Nadel zu erhalten.

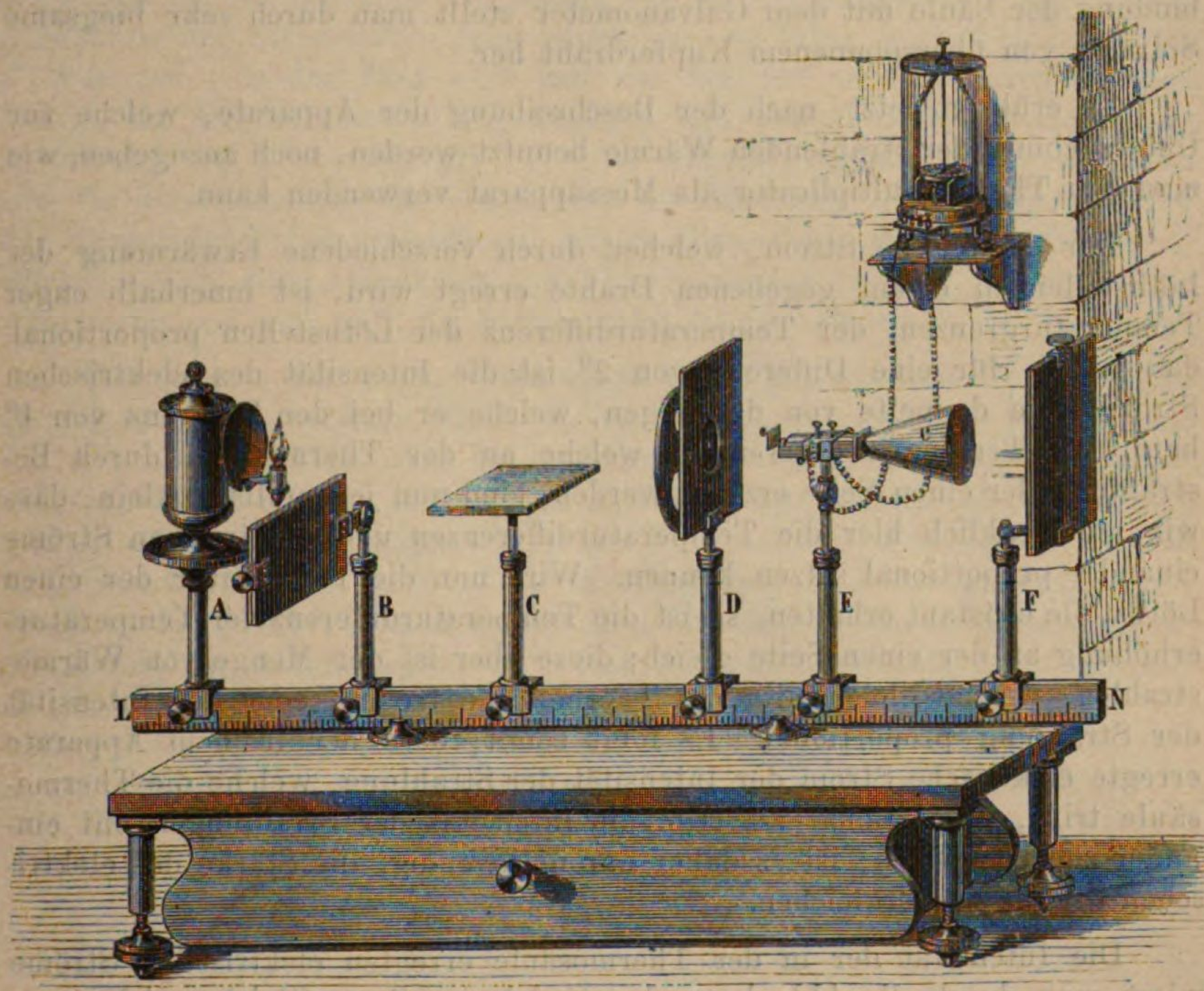
Die Thermosäule verbunden mit dem Galvanometer, welche zusammen Nobili als Thermomultiplicator bezeichnete, sind es, welche seitdem stets als thermoskopische Apparate bei Versuchen über die strahlende Wärme angewandt werden. Zuerst wurden sie in ausgedehnter Weise benutzt von Melloni, welcher einen Apparat zur Untersuchung sämmtlicher Gesetze über die strahlende Wärme, den jetzt sogenannten Melloni'schen Apparat zusammenstellte[1]), welcher noch jetzt allgemein zu den Versuchen über strahlende Wärme benutzt wird. Die Zusammenstellung zeigt Fig. 34.

---

1) *Melloni*, L'Institut Nro. 89 (1835) Poggend. Ann. Bd. XXXV.

Auf einem hölzernen Kasten, dessen Länge ungefähr 1^m, dessen Breite $0^m,5$ beträgt, ist ein Lineal LN von Messing befestigt, welches mit einer Millimetertheilung versehen ist. Auf demselben lassen sich eine Anzahl von Messingsäulchen verschieben und durch Druckschrauben an beliebigen Stellen festsetzen. Die Messingsäulen sind hohl, und oben etwas aufgeschlitzt. In ihnen lassen sich Cylinder von Messing auf- und abschieben, und in beliebiger Höhe durch Anziehen der um die Messingsäulchen gelegten Schrauben festsetzen. Diese Messingcylinder tragen sämmtliche zu den

Fig. 34.



Versuchen angewandten Apparate. Die Säule A trägt die bei den Versuchen benutzte Wärmequelle, die Säule B einen Metallschirm, welcher dazu dient, die Wärmestrahlung der Wärmequelle von den übrigen Apparaten und der Thermosäule fern zu halten. Dieser Schirm wird bei dem Beginne der Versuche, wie die Figur zeigt, zur Seite geschlagen, er ist daher auf der Säule mit einem Scharniere befestigt, welches ihm eine Drehung parallel der Schirmebene gestattet. Auf andern Messingsäulen stehen andere, später zu erwähnende Gegenstände; D und F tragen ebenfalls Metallschirme, D einen solchen mit mehreren Oeffnungen von verschiedener Grösse, welche dazu dienen, die Strahlenbündel, die zur Säule gelangen, grösser oder kleiner zu machen, und F einen Schirm, der die Wärmestrahlung von äussern Gegenständen auf die Rückseite der Thermosäule vollständig verhindert.

E trägt die Thermosäule; dieselbe ist in einer Metallröhre eingeschlossen,

welche sich nach der einen Seite, *c*, konisch erweitert; die Metallröhre ist an beiden Seiten mit einem Metalldeckel verschlossen, welcher an einem Scharnier befestigt ist, so dass er zur Seite geschlagen werden kann und die Röhre öffnet. Bei den Versuchen wird nur die der Wärmequelle zugewandte Seite geöffnet. Man wendet je nach den anzustellenden Versuchen entweder die konische Erweiterung oder die andere Seite der Wärmequelle zu.

Das Galvanometer wird entweder auf dem Tisch neben dem Apparat, oder wie es die Figur zeigt, auf einem Tischchen aufgestellt, welches, um alle Erschütterungen zu vermeiden, an der Wand befestigt ist. Die Verbindung der Säule mit dem Galvanometer stellt man durch sehr biegsame Spiralen von übersponnenem Kupferdraht her.

Es erübrigt jetzt, nach der Beschreibung der Apparate, welche zur Untersuchung der strahlenden Wärme benutzt werden, noch anzugeben, wie man den Thermomultiplicator als Messapparat verwenden kann.

Der elektrische Strom, welcher durch verschiedene Erwärmung der Löthstellen in einem gegebenen Drahte erregt wird, ist innerhalb enger Temperaturgrenzen, der Temperaturdifferenz der Löthstellen proportional, das heisst, für eine Differenz von 2^0 ist die Intensität des elektrischen Stromes die doppelte von derjenigen, welche er bei der Differenz von 1^0 hat. Die Temperaturdifferenzen, welche an der Thermosäule durch Bestrahlung der einen Seite erzeugt werden, sind nun jedenfalls so klein, dass wir unbedenklich hier die Temperaturdifferenzen und elektrischen Ströme einander proportional setzen können. Wird nun die Temperatur der einen Löthstelle constant erhalten, so ist die Temperaturdifferenz der Temperaturerhöhung an der einen Seite gleich; diese aber ist der Menge von Wärmestrahlen, welche gleichzeitig die Thermosäule treffen, oder der Intensität der Strahlung proportional. Es folgt somit, dass der in dem Apparate erregte elektrische Strom der Intensität der Strahlung, welche die Thermosäule trifft, proportional ist. Um die Intensität der Strahlungen mit einander zu vergleichen, ist es daher nur nothwendig, die Stärke der elektrischen Ströme zu vergleichen.

Die Intensität der in der Thermosäule erregten elektrischen Ströme misst man durch die Ablenkung der Nadel aus ihrer Gleichgewichtslage, da, wie erwähnt, die Ablenkung um so grösser ist, je stärker die elektrischen Ströme sind. Indess sind die Ablenkungen den Stromstärken nicht einfach proportional, das heisst, eine Ablenkung von 30^0 zeigt nicht einen doppelt so starken Strom an als eine von 15^0. Das Gesetz, nach welchem die Ablenkungen mit den Stromstärken sich ändern, ist vielmehr für jedes Galvanometer ein anderes und muss für dasselbe durch besondere Versuche bestimmt werden. Zur Aufsuchung dieses Gesetzes sind verschiedene Methoden angewandt worden; die bequemste ist wohl die von Melloni vorgeschlagene, welche auch für die bei den Versuchen über strahlende Wärme vorkommenden Ströme vollkommen genaue Resultate liefert[1]).

---

1) *Melloni*, Ann. de chim. et de phys. T. LIII. Poggend. Ann. Bd. XXXV. p. 180 ff.

Man wendet bei dieser Methode zwei constante Wärmequellen an, deren eine man der vordern, deren andere man der hintern Fläche der Thermosäule gegenüberstellt. Durch Schirme kann man die Strahlung beider willkürlich unterbrechen. Lässt man nun die eine Wärmequelle allein wirken, so wird durch den erregten elektrischen Strom die Nadel nach der einen Seite abgelenkt, lässt man die andere allein wirken, so hat der elektrische Strom die entgegengesetzte Richtung als vorher, die Nadel wird daher nach der entgegengesetzten Seite abgelenkt. Sei die erste Ablenkung gleich 7^0, die zweite gleich 5^0. Lässt man nun beide Wärmequellen zugleich wirken, also beide Seiten der Löthstellen sich erwärmen, so erhält man einen elektrischen Strom, der gleich ist der Differenz der beiden vorher beobachteten. Wenn nun die Ablenkung der Stromstärke proportional ist, so muss jetzt die Ablenkung 2^0 betragen. In der That wird man das bei den meisten Galvanometern finden, für Ströme von der angegebenen und solcher Stärke, welche eine Ablenkung von nicht mehr als $18^0 - 20^0$ hervorbringen. So weit darf man also die Stromstärken, und somit auch die Intensität der Strahlungen der Ablenkung der Nadel proportional setzen. Bezeichnen wir daher die Stromstärke, welche eine Ablenkung von 1^0 hervorbringt, mit 1, so deutet eine Ablenkung von 10^0, 20^0, die Stromstärke 10 oder 20 an.

Man schiebt nun beide Wärmequellen der Thermosäule näher; bringe die Strahlung der vordern allein eine Ablenkung von 24^0, die hintere eine von 20^0 hervor. Man lässt beide zusammenwirken und erhält eine der Differenz beider Ströme entsprechende Ablenkung. Sei dieselbe gleich 5^0, so folgt, dass die Intensität des ersten Stromes, der eine Ablenkung von 24^0 hervorbringt, gleich 25 ist. Verstärken wir also die Intensität eines Stromes, der gleich 20 in der gewählten Einheit ist, um 5, so ist die Vergrösserung der Ablenkung nur 4^0, eine Zunahme der Ablenkung von 20^0 an um 1^0 zeigt also eine Verstärkung des Stromes um 1,25 an, oder

der Ablenkung		20^0	entspricht	die	Stromstärke	20
"	"	21^0	"	"	"	21,25
"	"	22^0	"	"	"	22,5
"	"	23^0	"	"	"	23,75
"	"	24^0	"	"	"	25.

Man nähert dann wieder die beiden Wärmequellen, und bewirkt, dass die eine für sich die Nadel um 28^0 ablenkt, die andere für sich um 24^0, und bestimmt dann wieder die Ablenkung, wenn beide zusammenwirken; ist dieselbe gleich $6^0,5$, so zeigt die Ablenkung 28^0, die Stromstärke $25 + 6,5$ oder 31,5 an. Die Stromstärken für zwischenliegende Ablenkungen erhält man wie vorhin.

So fährt man fort, indem man die Wärmequellen immer näher schiebt, die Ablenkungen für die Differenz der Stromstärken beobachtet, und daraus ableitet, um wie viel die Stromstärke wächst, wenn von irgend einem Punkte aus die Ablenkung um eine bestimmte Anzahl von Graden zunimmt. So fand z. B. Melloni für sein Galvanometer folgende Werthe der Ablenkungen, wenn

die vordere	die hintere	beide zusammen
Wärmequelle allein		wirkten
24°	20°	5,12°
28	24	6,44
32	28	8,00
36	32	9,92
40	36	12,44
44	40	19,04

Einer Ablenkung von 32° entspricht also die Intensität 39,6; von 36° — 49,5; von 40° — 61,9; von 44° — 80,9.

Um die zwischenliegenden Intensitäten genauer zu erhalten, wandte Melloni die Methode der graphischen Interpolation an, er trug die beobachteten Ablenkungen auf einer Abscissenaxe und die entsprechenden Intensitäten als Ordinaten auf, verband die Endpunkte der so gefundenen Ordinaten durch eine continuirliche Curve, und erhielt dann in den Ordinaten, welche den verschiedenen Punkten der Abscisse entsprechen, die Intensitäten für die durch die Abscissen dargestellten Ablenkungen. Dieselben wurden dann in einer Tabelle zusammengestellt.

Hat man eine solche Tabelle für sein Galvanometer entworfen, so ist dasselbe als Messinstrument brauchbar. Zur bequemern Benutzung indess hat Melloni noch eine Vorsichtsmaassregel angegeben[1]). Wenn man nämlich auf die Thermosäule ein Bündel Wärmestrahlen fallen lässt, so setzt sich die Nadel des Galvanometers sofort in Bewegung, sie gelangt jedoch nicht sofort, sondern erst nach einigen Schwankungen, zu ihrer definitiven Ablenkung. Denn der sofort in seiner ganzen Stärke auftreteude Strom gibt der Nadel einen Stoss, durch welchen sie über ihre neue Gleichgewichtslage hinausgeht, um welche sie dann nach den Gesetzen der Pendelschwingung oscillirt. Lässt man nun so lange die Strahlung auf die Thermosäule wirken, bis die Nadel zur Ruhe kommt, so dringt die Wärme durch Leitung bis zu einiger Tiefe in die Säule hinein, und es dauert dann geraume Zeit, bis dieselbe nach Aufheben der Strahlung wieder auf ihre frühere Temperatur erkaltet, und so wieder zu einem neuen Versuche brauchbar ist. Man kann jedoch, wie Melloni bei seinen Versuchen sich stets überzeugte, aus der ersten Ablenkung auf die dauernde Ablenkung schliessen, indem der durch den ersten Stoss bei demselben Instrument durchlaufene Bogen für dieselbe dauernde Ablenkung immer derselbe ist. Wenn man daher ein für allemal beobachtet, wie gross die in Folge des ersten Stosses durchlaufenen Bögen für die verschiedenen Ablenkungen sind und diese in einer Tabelle zusammenstellt, so hat man bei den Versuchen nur diese zu beobachten, um es zu verhindern, dass die Thermosäule sich merklich erwärmt und zu sofortigen weitern Versuchen unbrauchbar wird.

Andere Methoden der Graduirung werden wir im nächsten Bande kennen lernen.

---

1) *Melloni*, nach dem Bericht von Biot an die Pariser Akademie über Melloni's Arbeiten im 14. Bande der Mémoires de l'Acad. Poggend. Ann. Bd. XXXVIII.

§. 19.

Ungestörte Ausbreitung der Wärmestrahlen. Es wurde bereits vorhin darauf aufmerksam gemacht, dass bei dem fortgesetzten Studium der Wärmestrahlung sich die innigste Beziehung zwischen Licht und strahlender Wärme immer mehr herausstellte, es wird daher am angemessensten sein, wenn wir die Gesetze der Wärmestrahlung parallel mit jenen der Lichtbewegung betrachten.

Wenn die Temperatur eines Körpers von jener seiner Umgebung verschieden ist, so sendet er immer Wärmestrahlen aus, davon kann man sich mittels des Thermomultiplicators unmittelbar überzeugen. Bringen wir einen Körper, welcher wärmer oder kälter ist als die Thermosäule, vor die eine Seite derselben, so wird die Nadel des Galvanometers stets abgelenkt, von den wärmern Körpern nach der einen, von den kältern nach der entgegengesetzten Seite. Es ergibt sich daraus, dass wir in dem Thermomultiplicator das Resultat eines doppelten Vorganges erhalten, das Resultat der Strahlung der genäherten Körper gegen die Thermosäule und der Thermosäule gegen die genäherten Körper. Sind die genäherten Körper wärmer als die Thermosäule, so erhält letztere mehr Wärme, als sie abgibt, die Temperatur derselben wird erhöht; sind die genäherten Körper kälter, so gibt die Thermosäule mehr Wärme ab, als sie empfängt, ihre Temperatur wird erniedrigt. Ist aber die Temperatur der genäherten Körper gerade derjenigen der Thermosäule gleich, so strahlen beide gleichviel Wärme gegen einander aus, jeder empfängt ebenso viel, als er abgibt, der Erfolg ist also derselbe, als wenn keine Strahlung stattfände. Es zeigt sich somit hier ein Unterschied zwischen Licht und Wärme, Licht wird nur von gewissen, den leuchtenden Körpern, ausgestrahlt. Wir werden indess später sehen, dass dieser Unterschied kein qualitativer, kein wesentlicher ist.

Denken wir uns jetzt irgend einen warmen Körper, etwa einen Metallwürfel, der mit siedendem Wasser gefüllt ist und constant auf der Temperatur 100^0 erhalten wird, so fragt es sich zunächst, nach welcher Richtung pflanzen sich die Wärmestrahlen fort? Mit Hülfe des Melloni'schen Apparates können wir uns leicht überzeugen, dass die Wärmestrahlen wie die Lichtstrahlen sich geradlinig fortpflanzen; denn bringen wir zwischen der Wärmequelle und der Thermosäule zwei durchbohrte Metallschirme an, so wird die Nadel des Galvanometer nur abgelenkt, wenn eine die Wärmequelle und die Thermosäule verbindende gerade Linie durch die beiden Oeffnungen der Schirme hindurchgeht; wird einer der Schirme verschoben, so erfährt die Thermosäule keine Einwirkung mehr.

Mit welcher Geschwindigkeit die Wärmestrahlen sich fortpflanzen, darüber gibt es, einen Versuch von Wrede ausgenommen[1]), noch keine direkten Messungen. Wrede glaubte aus seinem Versuche schliessen zu können, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen 0,8 derjenigen des Lichtes sei; dass dieselbe für irdische Dimensionen unmessbar ist, davon kann man sich leicht überzeugen. Wenn man nämlich eine Wärmequelle vor einer Thermosäule aufstellt, so tritt in demselben Momente, in welchem die Strahlen auf die Thermosäule fallen können, auch eine Ablenkung der Nadel ein, wie gross auch der Abstand der Wärmequelle von der Thermo-

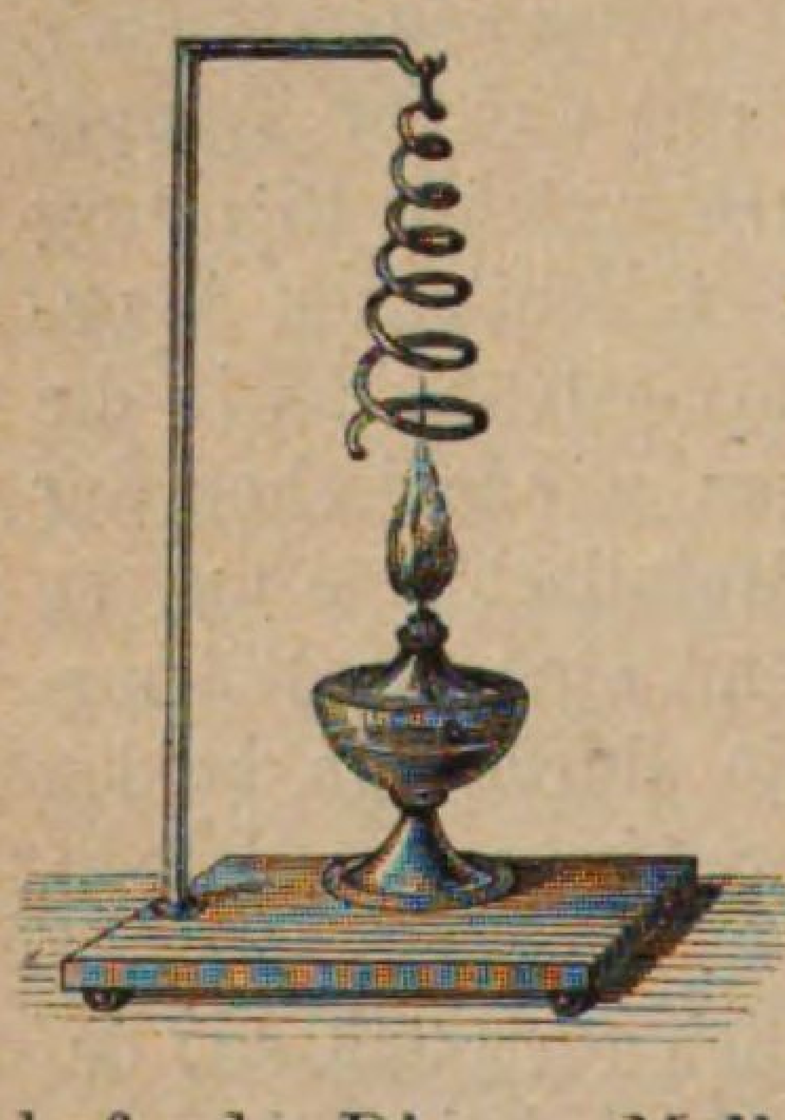
1) *v. Wrede*, Poggend. Ann. Bd. LIII.

säule sein mag. Schon Pictet zeigte mit einem Luftthermometer[1]), dass dasselbe augenblicklich erwärmt wurde, wenn die Strahlen einer 20^m entfernten Wärmequelle zu demselben Zutritt hatten. Dass die mit den Lichtstrahlen der Sonne verbundenen Wärmestrahlen sich mit einer nicht viel geringern Geschwindigkeit fortpflanzen als die Lichtstrahlen, folgt schon daraus, dass die Sonnenstrahlen niemals ohne Wärme erscheinen, wann und wo man sie auch untersuchen mag. Man wird daher hieraus und aus der Unmessbarkeit der Fortpflanzungsdauer für irdische Distanzen berechtigt sein zu schliessen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen von jener der Lichtstrahlen nicht viel verschieden ist, ja, da man den Versuch von Wrede wohl nicht als beweisend ansehen kann, dass sie im Weltenraume und in der Luft derselben gleich ist.

Von einer Wärmequelle breiten sich die Wärmestrahlen wie die Lichtstrahlen nach allen Seiten aus; es folgt daraus, dass die Intensität der Wärmestrahlen wie diejenige der Lichtstrahlen abnehmen muss, wie die Quadrate der Entfernungen von der Wärmequelle wachsen. Dass das in der That der Fall ist, zeigte schon Lambert[2]) im Jahre 1777 aus der Erwärmung von 5 Thermometern, welche der Wirkung einer Gluthpfanne ausgesetzt waren. Dieselben befanden sich in einem Abstande von 34,2 — 62,4 — 93,4 — 125,2 — 157,3 Centimeter von der Gluthpfanne und zeigten eine Temperaturerhöhung von $15^0,3$ — $4^0 7$ — $2^0,0$ — $1^0,1$ — $0^0,7$. Berechnet man aus der Erwärmung des ersten Thermometers diejenige der andern vier unter Voraussetzung der Richtigkeit jenes Gesetzes, so hätte dieselbe sein müssen $4^0,6$ — $2^0,0$ — $1^0,1$ — $0^0,7$. Wie man sieht, stimmen die beobachteten Zahlen mit den berechneten vollständig überein.

Melloni hat mit dem Thermomultiplicator die Versuche Lambert's wiederholt und eine ebenso genaue Uebereinstimmung erhalten[3]). Er benutzte als Wärmequelle eine glühende Platinspirale (Fig. 35), welche über einer Spiritusflamme stetig im Glühen erhalten wurde, und auf dem Tische der Säule *A* Fig. 34 befestigt war. Die Flamme der Lampe war vor der Säule verdeckt, und der Schirm der Säule *D* war so gestellt, dass das Strahlenbündel von der Spirale durch eine Oeffnung ging, welche kleiner war als die Vorderfläche der Säule. Die Spirale wurde nun genau in die Axe des Apparates gebracht, und die Erwärmung der Säule gemessen, wenn die Spirale in drei scharf bestimmten Abständen von der Thermosäule sich befand. Die von Melloni gefundenen Zahlen zeigt folgende Zusammenstellung:

Fig. 35.



Abstände der Spirale d	Ablenkungen der Galvanometernadel J	$J \cdot d^2$
100	10,34	10340,0
70	21,10	10339,0
60	28,70	10342,8.

1) *Pictet*, Essai sur le feu.
2) *Lambert*, Pyrometrie.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXIX.

Wie man sieht, sind die Produkte aus den Quadraten der Abstände und der Intensität der Strahlung fast genau dieselben, so dass das oben erwähnte Gesetz mit aller Strenge folgt.

Melloni hat noch auf eine andere Weise die Richtigkeit des Gesetzes nachgewiesen[1]), besonders um die Versuche Leslie's zu widerlegen, der zu dem Schlusse gekommen war, dass die Intensität der Wärmestrahlung den Abständen von der Wärmequelle proportional abnähme. Ein gewöhnliches Differentialthermometer wurde in der Mitte mit einem Schirme versehen, so dass die Wärmequelle, welche auf die eine Kugel ihre Strahlen sandte, nicht zugleich auf die andere Kugel wirkte. Dann wurden zwei Metallwürfel hergestellt, deren Seiten sich genau verhielten wie 1 : 2, deren Seitenflächen also genau im Verhältnisse 1 : 4 standen. Die den Kugeln des Thermometers zugewandten Flächen wurden sorgfältig mit Kienruss geschwärzt, die beiden Gefässe mit siedendem Wasser gefüllt, und durch untergestellte Lampen das Wasser fortwährend im Sieden gehalten. Die Würfel wurden dann, der kleinere in der Entfernung von 4, der grössere in einer Entfernung von 8 Decimeter, von je einer der Kugeln des Thermometers aufgestellt. Von jedem ging eine bedeutende Wärmestrahlung zu der entsprechenden Kugel des Thermometers über, denn wurde einer der Würfel durch einen Metallschirm verdeckt, so wurde der Flüssigkeitsfaden des Thermometers bedeutend verschoben. Wirkten aber beide Würfel zusammen, so trat durchaus keine Bewegung der Flüssigkeit ein. Da nun die viermal so grosse Fläche des grössern Würfels die vierfache Wärmemenge gegen das Thermometer strahlte, und da in der doppelten Entfernung die Wirkung der Strahlung nicht grösser war als die Wirkung des kleinern Würfels in der einfachen Entfernung, so folgt, dass die Intensität der Wärmestrahlen abnimmt, wie die Quadrate der Entfernung von der Wärmequelle wachsen.

Dass man dieses Gesetz mit dem Differentialthermometer nicht dadurch nachweisen kann, dass man einen und denselben Würfel in verschiedene Entfernungen von der einen Kugel bringt, und die dann stattfindenden Erwärmungen mit einander vergleicht, hat seinen Grund darin, dass der Winkel, unter dem die aus verschiedenen Entfernungen auf das Luftthermometer wirkenden Strahlen die Wärmequelle verlassen, immer ein anderer wird. Je weiter der Würfel von dem Thermometer entfernt wird, um so mehr nähert sich der Winkel einem rechten, oder um so näher wird der Werth des Ausstrahlungswinkels, wenn wir auch hier wieder den Winkel, welchen die ausfahrenden Strahlen mit dem Einfallslothe bilden, als den Ausstrahlungswinkel bezeichnen, gleich Null.

Denn ebenso wie der Ausstrahlungswinkel von Einfluss ist auf die Intensität der Lichtstrahlen, ist er es auf die Intensität der Wärmestrahlen. Der Erste, welcher gezeigt hat, dass die Intensität der Wärmestrahlen dem Cosinus des Ausstrahlungswinkels proportional ist, war Leslie[2]). Er stellte einen Würfel in bestimmter Entfernung von der einen Kugel eines Differentialthermometers auf, und brachte zwischen Würfel und Kugel zwei Metall-

1) *Melloni,* Poggend. Ann. Bd. XLIV.

2) *Leslie,* Experimental inquiry into the nature and propagation of heat. London 1804.

schirme an, welche von nur einem kleinen Theile der Würfelfläche Strahlen auf das Thermometer fallen liessen. Er zeigte dann, dass, wie auch die Neigung der Würfelfläche gegen die Richtung der die Kugel treffenden Strahlen war, die Erwärmung der Kugel immer dieselbe blieb. Da nun die Fläche, welche bei einer Drehung des Würfels um einen Winkel α auf die Kugeln Strahlen sendet, im Verhältnisse von 1 zu cos α grösser ist, als wenn die Würfelfläche zur Richtung der ausfahrenden Strahlen senkrecht ist, so folgt, dass die Intensität der Wärmestrahlen im Verhältniss von cos α zu 1 kleiner ist.

Melloni hat denselben Versuch unter Benutzung des Thermomultiplicators mit demselben Erfolge wiederholt[1]). Er wandte einen ebensolchen hohlen Metallwürfel an als Leslie, dessen der Thermosäule zugewandte Fläche mit Kienruss oder mit Lack überzogen war; er gibt ferner an, dass das Gesetz sich bestätige, wenn die Würfelfläche polirt oder matt geschliffen oder mit irgend einer Substanz überzogen gewesen sei.

Fourier hat von diesem Gesetze die bereits im II. Bande p. 39 mitgetheilte Erklärung gegeben[2]), welche die Schwierigkeit hebt, dass von einer strahlenden Oberfläche, welche wir uns doch als aus strahlenden Punkten zusammengesetzt denken müssen, die Strahlen nicht nach allen Richtungen mit gleicher Intensität ausstrahlen. Er nahm an, dass die Wärmestrahlung nicht allein von der Oberfläche der Körper ausgeht, sondern dass auch von den Punkten unterhalb der Oberfläche bis zu einer gewissen Tiefe Strahlen hervortreten. Wie wir an jener Stelle zeigten, folgt aus dieser Annahme das Gesetz, nach welchem die Intensität der Strahlung mit dem Cosinus des Ausflusswinkels abnimmt, unmittelbar.

Melloni hat diese Hypothese einer experimentellen Prüfung unterworfen. Wir werden später ausführlich zeigen, dass die Wärmemengen, welche verschiedene Körper bei gleicher Temperatur und gleicher Grösse der strahlenden Oberfläche ausstrahlen, sehr verschieden sind. Versieht man die Oberfläche eines Metallwürfels mit einer dünnen Lackschicht, so wird diese durch Leitung auf dieselbe Temperatur erwärmt, und wird dadurch der ausstrahlende Körper. Die Menge der ausgestrahlten Wärme wird dadurch viel grösser. Wenn nun die Ausstrahlung der Wärme nur von der Oberfläche des Körpers ausginge, so müsste die Dicke dieser Lackschicht auf die ausgestrahlte Wärmemenge ganz ohne Einfluss sein. Strahlt aber die Wärme auch aus dem Innern bis zu einer gewissen Tiefe, so muss die ausgestrahlte Wärmemenge zunehmen, bis die Lackschicht bis zu einer gewissen Dicke wächst. Denn dann wird der Lack seiner ganzen Dicke nach auf die Temperatur des Würfels erwärmt, und aus der ganzen Tiefe der Schicht gehen Strahlen aus. Dass nun in der That mit der Dicke der Lackschicht bis zu einer bestimmten Grenze die ausgestrahlte Wärmemenge zunimmt, hat Melloni gezeigt[3]). Er überzog die vier Seiten eines Würfels von polirtem Kupfer mit einem Firniss, der ganz gleichmässig äusserst dünn aufgetragen war, darauf überstrich er drei Seiten nochmals in gleicher Weise, dann zwei Seiten nochmals und schliesslich die vierte Seite noch

---

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. LXV.
2) *Fourier*, Ann. de chim. et de phys. T. VI.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. LXV.

einmal. Die eine Seite hatte somit 1, die zweite 2, die dritte 3, die vierte 4 Schichten ganz gleicher Dicke. Der Würfel wurde dann mit Wasser von 50^0 gefüllt und vor dem Thermomultiplicator aufgestellt. Die Strahlungen zeigten sich sehr verschieden, und zwar waren die corrigirten Ablenkungen, wenn der Thermosäule zugewandt war die Seite mit

1	2	3	4	Firnissschichten
9^0,3	13^0,9	17^0,8	21^0,3.	

So fuhr Melloni fort, indem er jetzt zunächst auf alle 4 Seiten 4 Schichten auftrug und dann der zweiten noch eine, der dritten noch zwei, der vierten noch drei Schichten gab; es lieferte die Seite mit

4	5	6	7	Firnisschichten
21^0,3	24^0,5	27^0,4	29^0,9	

corrigirte Ablenkung der Galvanometernadel. Die Strahlung nahm zu, bis 16 Firnissschichten aufgetragen waren, und zwar bis zu einer Ablenkung von 40^0,9. Um berechnen zu können, aus welcher Tiefe noch Wärmestrahlen aus der Firnisschicht hervortreten, bestimmte Melloni das specifische Gewicht des trockenen Firnisses und die Gewichtszunahme des Würfels. Aus der bekannten Grösse der Würfelflächen erhielt er dann für die Dicke der 16 Schichten 0,043455 Millimeter, so dass aus einer solchen Tiefe in diesem Falle noch Strahlen hervortraten.

§. 20.

Reflexion und Brechung der strahlenden Wärme. Die ungestörte Ausbreitung der Wärmestrahlen bringt dieselben in die grösste Analogie mit den Lichtstrahlen; dasselbe zeigt sich bei Betrachtung der gestörten Ausbreitung der Wärmestrahlen. Treffen Lichtstrahlen in ihrer Bahn auf andere Körper, so zerlegen sie sich in mehrere Theile; ein Theil derselben wird unregelmässig nach allen Seiten zurückgeworfen, ein anderer regelmässig reflectirt; das übrige Licht dringt in den Körper ein und wird im Innern zum Theil absorbirt, zum Theil dringt es, bei den durchsichtigen Körpern, meist aus seiner Richtung abgelenkt, durch die Körper als gebrochenes Licht hindurch.

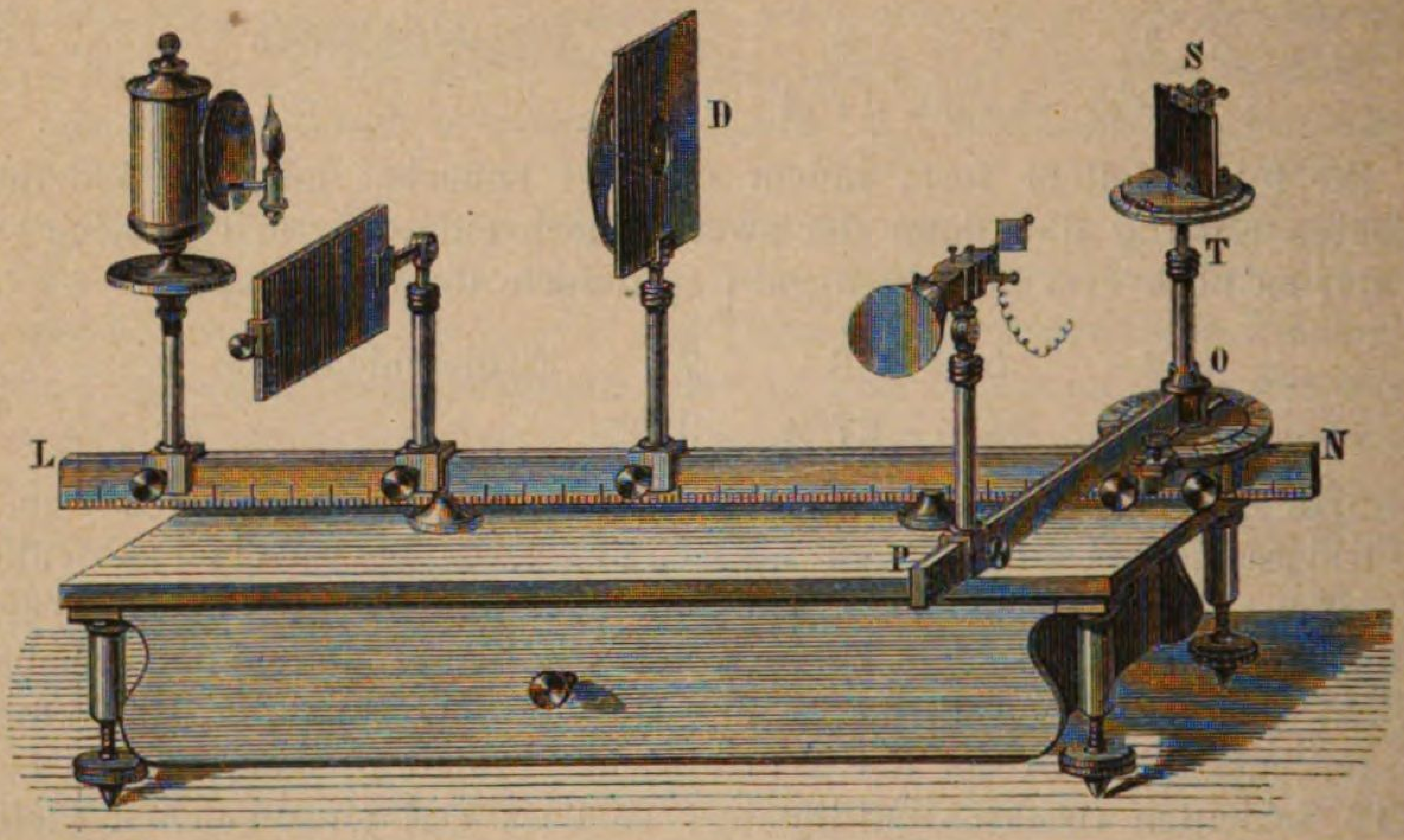
Eine ganz ebensolche Theilung der Wärmestrahlen tritt ein, wenn sie auf einen Körper treffen; ein Theil der Wärmestrahlen wird regelmässig, ein anderer diffus reflectirt, wieder ein anderer wird gebrochen, und schliesslich wird ein Theil absorbirt.

Dass das Reflexionsgesetz für die regelmässig zurückgeworfenen Strahlen vollständig mit demjenigen für Lichtstrahlen zusammenfällt, lässt sich sehr bequem mittels des Melloni'schen Apparates zeigen[1]). Die Einrichtung desselben für diesen Zweck zeigt Fig. 36. Die Thermosäule wird von der Metallschiene *LN* fortgenommen und auf die Schiene *OP* gestellt, welche an der Säule des Trägers *T* drehbar um eine mit der Axe der Säule des Trägers *T* zusammenfallende Axe befestigt ist. Der Träger *T* besteht ebenfalls aus einer

1) *Melloni*, L'Institut Nr. 89. 1835. Poggend. Ann. Bd. XXXV.

hohlen Säule von Messing, in welcher ein massiver Messingcylinder, welcher oben mit einem Tischchen versehen ist, auf- und abgeschoben und beliebig festgestellt werden kann. Unten an dem Träger T befindet sich ein getheilter

Fig. 36.



Kreis, dessen Mittelpunkt auf der verlängerten Drehungsaxe der Schiene OP liegt. Der Nullpunkt der Theilung liegt auf der Mitte der Schiene LN, und die Schiene OP kann auf dem Kreise unter einem beliebigen Winkel mit LN festgestellt werden; die Grösse dieses Winkels wird auf der Theilung des Kreises abgelesen. Der Tisch des Trägers besteht aus einem mit dem untern concentrischen ebenfalls getheilten Kreise. Um die Axe dieses Kreises, also auch um die Drehungsaxe der Schiene OP, kann der Spiegel S gedreht und der Winkel, welcher seine Normale mit der Richtung der Schiene LN, also derjenigen der einfallenden Wärmestrahlen bildet, an der obern Kreistheilung abgelesen werden.

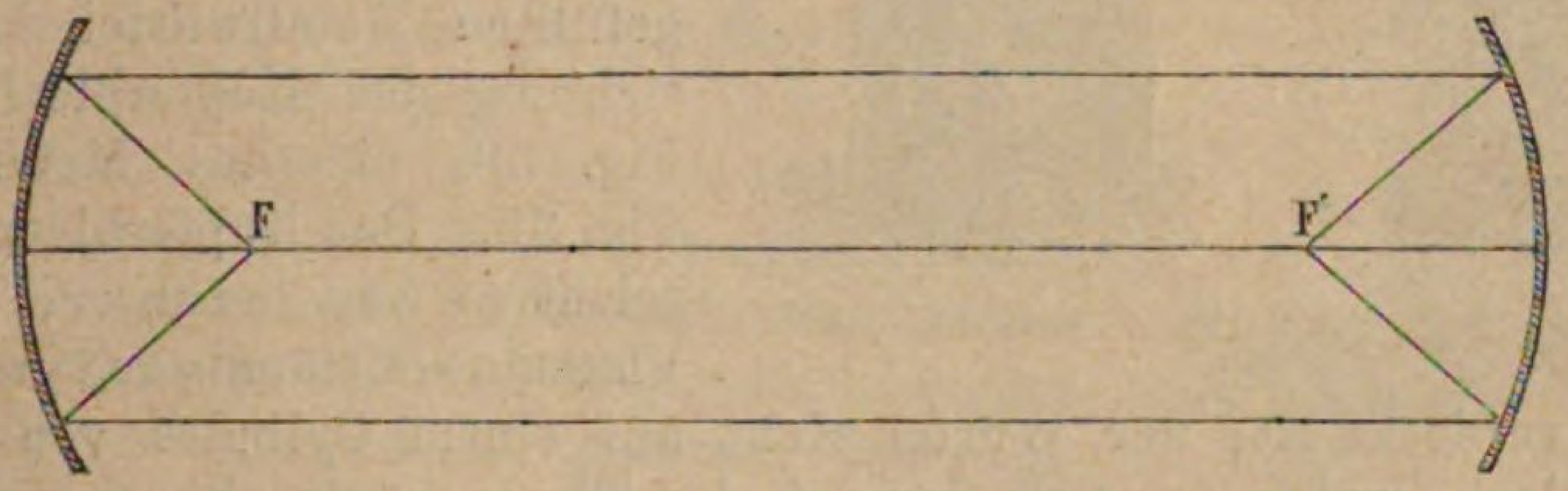
Lässt man nun von der Wärmequelle ein durch die Oeffnungen des Schirmes D begrenztes Strahlenbündel auf die spiegelnde Fläche S fallen, wenn dessen Normale irgend einen Winkel α mit der Richtung der einfallenden Strahlen bildet, und stellt man die Schiene OP, welche die Thermosäule in derselben Höhe, in welcher die Wärmequelle steht, trägt, so, dass sie mit den einfallenden Wärmestrahlen einen Winkel 2α bildet, so wird die Nadel des Galvanometers durch den von den reflectirten Strahlen erregten Thermostrom abgelenkt. Lässt man dagegen die Schiene OP einen Winkel mit LN bilden, welcher grösser oder kleiner ist als 2α, so tritt keine Ablenkung der Nadel ein, ein Beweis, dass die Thermosäule nicht von Strahlen getroffen wird.

Es ergibt sich daraus, dass die Wärmestrahlen nach demselben Gesetze reflectirt werden, als die Lichtstrahlen, dass die reflectirten Strahlen mit den einfallenden Strahlen in derselben Ebene liegen, und dass der Einfallswinkel gleich ist dem Reflexionswinkel.

Viel bequemer lässt sich dieser Satz für Wärmestrahlen mittels der Reflexion von krummen Flächen beweisen; durch derartige Versuche wurde

er auch bereits von Mariotte[1]) und Scheele[2]) nachgewiesen. Wir sahen, dass Lichtstrahlen, welche auf einen kugelförmigen Hohlspiegel unter einander und mit der Hauptaxe parallel auffallen, nach der Reflexion in dem Hauptbrennpunkte vereinigt werden, und dass die Strahlen, welche ein im Hauptbrennpunkte angebrachter leuchtender Körper aussendet, nach der Reflexion einander und mit der Hauptaxe parallel sich fortpflanzen. Das Gleiche muss für die Wärmestrahlen gelten, wenn dieselben nach dem gleichen Gesetze reflectirt werden. Dass das der Fall ist, lässt sich durch folgenden augenfälligen Versuch zeigen. Man stellt zwei kugelförmige Hohlspiegel von polirtem Messingblech einander so gegenüber (Fig. 37),

Fig. 37.



dass die Hauptaxen beider Spiegel eine gerade Linie bilden und die spiegelnden Flächen einander zugewandt sind. Bringt man nun in den Hauptbrennpunkt F des einen Spiegels ein Körbchen mit glühenden Kohlen, welche man durch einen Blasebalg in lebhafter Gluth erhält, und in denjenigen des andern Spiegels F' ein Stückchen Zunder oder ein Zündhölzchen, so dass dessen Kopf gerade die Stelle des Hauptbrennpunktes einnimmt, so wird der Zunder oder das Zündhölzchen entzündet. Die von dem Hauptbrennpunkt des einen Spiegels ausgehenden Strahlen werden nach ihrer Reflexion als paralleles Strahlenbündel auf den andern Spiegel gesandt und nach ihrer Reflexion an demselben in dem Hauptbrennpunkt des letztern vereinigt.

Dass nur durch die Wirkung dieser reflectirten Strahlen der Zunder entzündet wird, folgt daraus, dass nur an dieser Stelle die Entzündung eintritt, nicht aber wenn wir den Zunder dem Spiegel oder den Kohlen näher bringen.

Ein ebenso entschiedener Beweis der Gleichheit des Reflexionsgesetzes für Licht und Wärmestrahlen wird durch die bekannte Anwendung der Hohlspiegel als Brennspiegel geliefert; grosse Brennspiegel in die Sonne gehalten, liefern in ihrem Hauptbrennpunkte eine solche Hitze, dass man im Stande ist, dort Metalle zu schmelzen.

Das Brechungsgesetz ist für Wärmestrahlen ebenfalls dasselbe, wie für die Lichtstrahlen, die gebrochenen Strahlen bleiben in der Einfallsebene und der Brechungsexponent ist für alle Incidenzen derselbe, ändert sich aber bei den Strahlen verschiedener Wärmequellen, ja ist verschieden für die verschiedenen Strahlen einer und derselben Wärmequelle; es findet

---

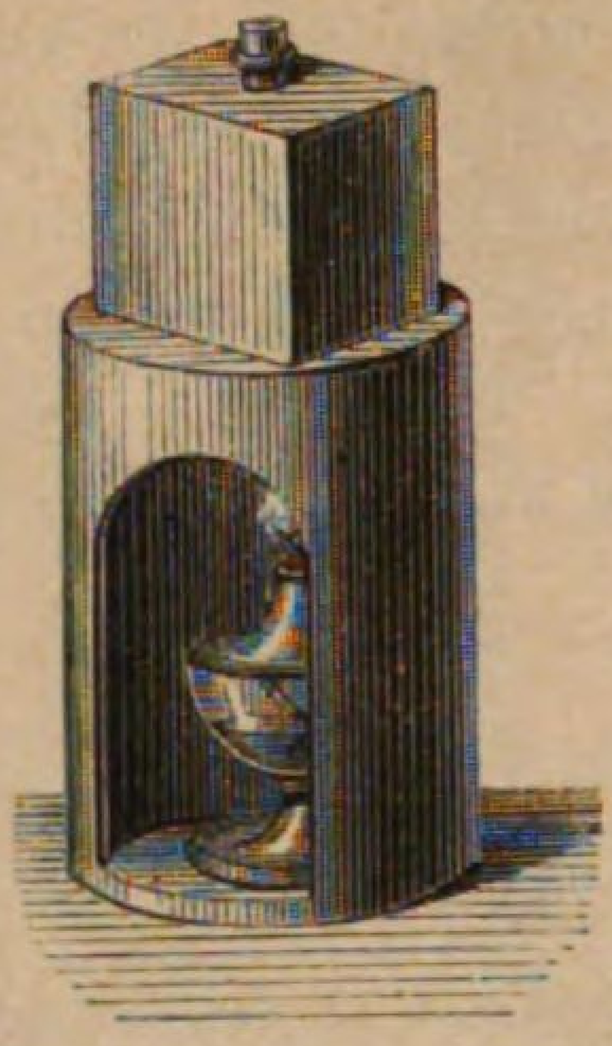
1) *Mariotte,* Traité des couleurs T. II. *Dove,* Repert. Bd. IV.
2) *Scheele,* Chemische Abhandlung von Luft und Feuer. *Dove,* Rep. Bd. IV.

somit auch eine Dispersion der Wärmestrahlen, wie diejenige der Lichtstrahlen statt.

Der Erste, welcher die Brechung der Wärmestrahlen nachwies, war Melloni[1]). Die Einrichtung des Apparates zum Nachweise derselben ist im Wesentlichen die eben (Fig. 36) beschriebene, nur wird der Spiegel *S* durch ein Prisma ersetzt und zwar am besten durch ein solches von Steinsalz. Als Wärmequelle benutzte Melloni zunächst ein bis auf 390° C. erhitztes Kupferblech oder einen mit siedendem Wasser gefüllten Metallwürfel. Die Einrichtung des Kupferbleches zeigt Fig. 38, die des Metallwürfels Fig. 39. Das Kupferblech Fig. 38 reicht so weit herunter, dass die Flamme vollständig gegen die Thermosäule verdeckt ist; der Würfel steht auf einem Cylinder von starkem Messingblech, welcher nur an der von der Thermosäule abgewandten Seite eine Oeffnung hat, um die Spirituslampe, welche das Sieden des Wassers unterhalten soll, unter den Würfel zu stellen. In beiden Fällen werden also die von der Flamme ausgehenden Strahlen vollständig von der Thermosäule fern gehalten.

Fig. 38.

Fig. 39.



Wurde nun ein schmales Strahlenbündel auf das Prisma fallen gelassen, und dann die Schiene *OP* mit der Thermosäule in eine Richtung gestellt, welche ungefähr mit jener übereinstimmte, in welcher Lichtstrahlen austreten würden, welche in gleicher Richtung auf das Prisma fielen, so sah man, dass die Magnetnadel abgelenkt wurde. Zum Beweise, dass diese Ablenkung Folge war der durch das Prisma abgelenkten Strahlen und nicht etwa einer Erwärmung des Prismas, brauchte man nur die brechende Kante des Prismas zu verrücken, sofort hörte die Ablenkung der Galvanometernadel auf.

Dieselbe Einrichtung des Apparates reicht hin, um die verschiedene Brechbarkeit verschiedener Wärmestrahlen zu zeigen, man hat nur die Wärmequellen zu vertauschen und die Ablenkung der Strahlen der verschiedenen Wärmequellen zu bestimmen[2]). Hat man z. B. zuerst als Wärmequelle das heisse Kupferblech benutzt, und die Ablenkung der von ihm ausgehenden Strahlen bestimmt, so findet man bei Anwendung des über der Alkoholflamme glühenden Platindrahtes eine bedeutend stärkere und bei Anwendung einer Oelflamme mit einfachem quadratischem Docht, der sogenannten Locatelli'schen Lampe (Fig. 40) eine noch stärkere Ablenkung der Wärmestrahlen. Der Brechungsexponent der dunklen von dem Kupferbleche ausgehenden Strahlen ist also am kleinsten, derjenige der von der Oelflamme ausgehenden Strahlen am grössten. Der Versuch zeigt aber zugleich, dass bei den Strahlen der Lampenflamme solche von verschiedener Brechbarkeit sind,

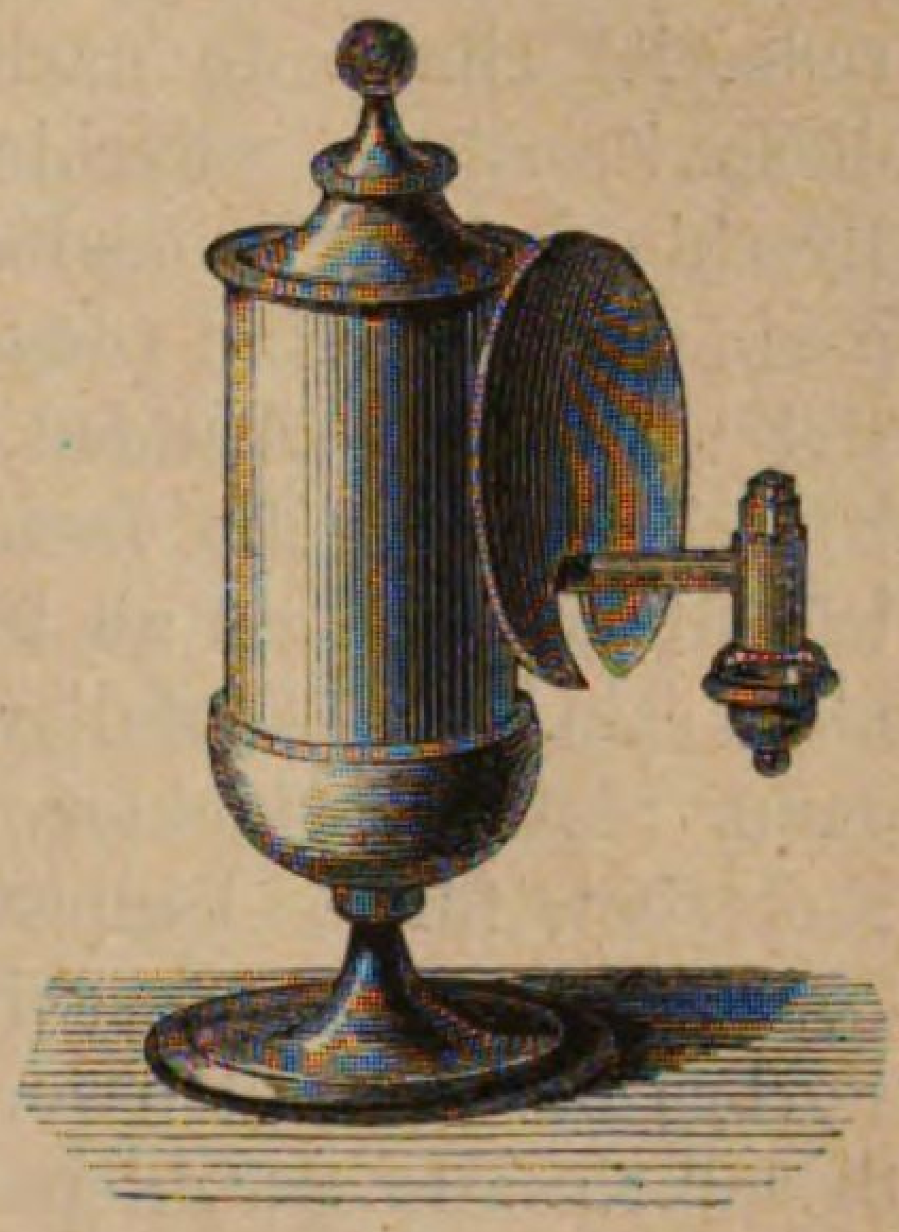
---

1) *Melloni*, Annales de chim. et de phys. T. LV. Poggend. Ann. Bd. XXXV.
2) *Melloni* a. a. O.

denn man kann durch einen nicht ganz kleinen Bogen die Säule verschieben, ohne dass sie aufhört Wärmestrahlen zu erhalten.

Melloni begnügte sich damit, die Brechung der Wärmestrahlen nachgewiesen zu haben; Messungen der Brechungsexponenten führte er nicht aus. Diese Lücke füllte einige Zeit später Forbes[1]) aus, indem er die Brechungsexponenten der direkten Strahlen der Locatelli'schen Lampe und derjenigen dieser Strahlen bestimmte, welche durch gewisse Körper hindurchgegangen waren. Er wandte zu dem Zwecke die in der Lehre vom Licht[2]) beschriebene Methode von Wollaston an, indem er an einem Steinsalzprisma den Winkel der totalen Reflexion der Wärmestrahlen beobachtete.

Fig. 40.



Es wurde zu dem Ende ein Steinsalzprisma, dessen stumpfer Winkel 100°, dessen spitze Winkel jeder 40° betrugen, auf der einen Ecke eines genau gearbeiteten hölzernen Rhombus aufgestellt, dessen Seiten mit Scharnieren an einander befestigt waren, so dass die Winkel, welche die Seiten mit einander bildeten, beliebig geändert werden konnten. Das Prisma war vertical und so gestellt, dass die Kante des stumpfen Winkels nach dem Innern des Rhombus gerichtet, und die Seiten des Prismas gegen die Seiten des Rhombus genau gleich geneigt waren.

Am Ende der einen sich in dieser Ecke schneidenden Seiten des Rhombus war die Wärmequelle, am Ende der andern Seite die Thermosäule angebracht. Wie man sieht, wurden nun stets die parallel der erstern Seite auf die eine Prismenseite auftreffenden Strahlen an der Basis des Prismas so reflectirt, dass sie nach dem Austritte aus dem Prisma parallel der andern Seite des Rhombus sich fortpflanzten und die Thermosäule trafen. Der Winkel, welchen die Seiten des Rhombus und somit die eintretenden und austretenden Strahlen mit den Einfallslothen der Prismenseiten bilden, kann einfach dadurch geändert werden, dass der Rhombus zu einem mehr oder weniger schiefen gemacht wird; der Winkel wurde bestimmt aus der Länge der Diagonale des Rhombus.

Man stellte nun den Rhombus zunächst so, dass die Strahlen parallel dem Einfallslothe in die Seitenfläche des Prismas eintraten; dieselben traten dann zum Theil aus der Basis des Primas heraus, zum Theil wurden sie dort reflectirt, gelangten zur Säule und brachten eine Ablenkung der Galvanometernadel hervor. Verkürzt man dann die Diagonale des Rhombus, so dass die eintretenden Strahlen mit dem Einfallslothe immer grössere Winkel bilden, so gelangt man bald zu einem Punkte, wo plötzlich die totale Reflexion beginnt, was sich durch einen Sprung in der Ablenkung des mit der Thermosäule verbundenen Galvanometers kund thuen muss.

Dieser Sprung kann indess nur dann ganz plötzlich eintreten, wenn

1) *Forbes*, Transact. of the Royal Society of Edinburgh Vol. XIV. Poggend. Ann. Bd. XLV.
2) Man sehe Theil II. (Optik) p. 166 ff.

die Wärmequelle nur Strahlen einer und derselben Brechbarkeit aussendet; ist das nicht der Fall, so werden die brechbareren Strahlen früher total reflectirt, als die weniger brechbaren, und man wird dann allerdings an einer Stelle eine plötzliche Vergrösserung der Ablenkung der Magnetnadel wahrnehmen; dieselbe wird dann aber bei fernerer Vergrösserung des Einfallswinkels noch weiter zunehmen, bis sämmtliche Strahlen total reflectirt sind. Je nach der Zusammensetzung des Strahlenbündels wird diese Zunahme verschieden sein. Sind nur wenige Strahlen geringerer Brechbarkeit in demselben vorhanden, so wird die Zunahme nur mehr eine geringe sein, sind dagegen viele Strahlen einer bestimmten geringern Brechbarkeit vorhanden, so wird bis zu einer gewissen Vergrösserung des Einfallswinkels die Zunahme der Ablenkung für geringe Vergrösserungen bedeutend, von da ab für gleiche Vergrösserungen des Einfallswinkels nur klein sein. Der Einfallswinkel, bei welchem die Zunahme der Ablenkungen dann plötzlich kleiner wird, entspricht dann dem Winkel der totalen Reflexion, für die hauptsächlich in dem Strahlenbündel vertretenen Strahlen.

Den zuletzt geschilderten Gang der Ablenkungen beobachtete nun Forbes fast bei allen von ihm angewandten Wärmequellen, ein Beweis, dass dieselben alle Strahlen verschiedener Brechbarkeit aussenden, dass aber bei allen eine Strahlengattung die vorherrschende ist. Verglichen mit den Lichtquellen würden wir also allen von Forbes untersuchten Wärmequellen eine bestimmte Wärmefärbung beilegen, da bei allen eine Art der Wärmestrahlen vorherrscht, wie bei den gefärbten Lichtquellen eine bestimmte Lichtart vorwiegt.

Denjenigen Brechungsexponenten, welcher sich aus dem Winkel der totalen Reflexion für die in dem von einer Wärmequelle kommenden Strahlenbündel hauptsächlich vorhandenen Strahlen ergab, bezeichnete Forbes als den Brechungsexponenten der von der betreffenden Wärmequelle ausgehenden Strahlen; so sind die folgenden Angaben zu verstehen. Es ist der Brechungsexponent:

der Strahlen der Locatelli'schen Lampe 1,531
derselben, nachdem sie durch eine Alaunplatte gegangen 1,558
" " " " " Fensterglasplatte gegangen 1,547
" " " " " schwarze Glasplatte gegangen . . 1,553
" " " " " " Glimmerplatte gegangen 1,543
der Strahlen von glühendem Platin 1,532
derselben, nachdem sie durch die Fensterglasplatte gegangen 1,548
" " " " " schwarze Glimmerplatte gegangen. 1,544
der Strahlen von heissem (371^0 C.) Messing 1,528
der Lichtstrahlen mittlerer Brechbarkeit der Lampe 1,552

Es ergibt sich aus diesen Zahlen[1]), dass die Brechungsexponenten der untersuchten Wärmestrahlen, ausser den durch die Alaunplatte gegangenen Strahlen der Locatelli'schen Lampe, sämmtlich kleiner sind als diejenigen der mittleren Lichtstrahlen; es ergibt sich aber zugleich daraus, dass die

1) Die Zahlen sind hier so angeführt, wie sie nach Forbes Angabe corrigirt werden müssen, nicht wie sie direkt beobachtet sind. Man sehe Poggend. Ann. Bd. XLV. p. 458.

von den Wärmequellen ausgesandten Strahlen nicht homogen waren, da der Brechungsexponent sich änderte, wenn man die Strahlen durch andere Substanzen hindurchgehen liess; ferner ergibt sich daraus, dass die angewandten Durchgangssubstanzen eine gewisse Wärmefärbung besassen. Während die von der Locatelli'schen Lampe ausgehenden Strahlen vorwiegend die Brechbarkeit 1,531 besassen, hatten die durch die Alaunplatte hindurchgegangenen Strahlen den Brechungsexponenten 1,558, die Strahlen geringerer Brechbarkeit wurden also in der Alaunplatte zurückgehalten. Die Strahlen des glühenden Platins unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von jenen der Locatelli'schen Lampe, da sie die gleiche Brechbarkeit haben, und da in ihnen ebenfalls Strahlen von grösserer Brechbarkeit sind, welche durch Fensterglas und schwarzen Glimmer hindurchgehen. In quantitativer Beziehung kann dagegen die Zusammensetzung dieser verschiedenen Strahlenarten wesentlich verschieden sein, es kann die Strahlung der Locatelli'schen Lampe viel mehr Wärme höherer Brechbarkeit besitzen als das glühende Platin. Auf die Wärmefärbung der angewandten Durchgangssubstanzen kommen wir später noch ausführlicher zurück.

Sehr viel ausführlicher als die Brechungs- und Dispersionsverhältnisse irdischer Wärmequellen sind diejenigen unserer hauptsächlichsten Wärmequelle, der Sonnenstrahlen, untersucht worden. Schon die ältesten Untersuchungen über die Wärme des Sonnenspectrums zeigten, dass die Lichtstrahlen sämmtlich von Wärmestrahlen gleicher Brechbarkeit begleitet sind, dass aber die weniger brechbaren Theile des Spectrums mehr Wärmestrahlen oder eine stärker erwärmende Wirkung besitzen als die brechbaren Theile; die grösste Menge der Wärmestrahlen sollte von gleicher Brechbarkeit mit dem Gelb oder Orange sein[1]). Der ältere Herschel war dann der Erste, welcher nachwies, dass die Sonnenstrahlen auch von nicht leuchtenden Wärmestrahlen begleitet seien[2]). Er brachte in die Strahlen des Spectrums, nachdem er sie durch eine schmale Spalte hatte gehen lassen, um einen bestimmten Theil derselben untersuchen zu können, ein sehr kleines, empfindliches Thermometer, und fand, dass dasselbe während 10 Minuten im Roth um $3^0{,}8$ C., im Grün um $1^0{,}8$ C., im Violett um $1^0{,}1$ C. stieg. Zugleich zeigte sich aber, dass das Thermometer in dem dunklen Raume neben dem Roth ebenfalls stieg, und zwar in der Nähe der rothen Strahlen fast ebenso viel, als im Roth, während 10 Minuten um $3^0{,}6$. In 5 Centimeter Abstand vom rothen Ende des Spectrums stieg das Thermometer in derselben Zeit noch um $1^0{,}75$ C. In dem dunklen Raume jenseits des Violett, also bei den ultravioletten Strahlen zeigte sich dagegen keine Spur von Erwärmung.

Die folgenden Untersuchungen hatten vorzugsweise den Zweck zu bestimmen, an welcher Stelle des Sonnenspectrums sich das Wärmemaximum befindet, welche Brechbarkeit also die hauptsächlich erwärmenden Strahlen der Sonne haben. Wünsch[3]) und Seebeck[4]) zeigten dann, dass die Lage

1) *Gehler's* Wörterbuch II. Aufl. Bd. X. Abthlng. I. p. 155.
2) *Herschel*, Philos. Transact. for the year 1800. Gilb. Ann. Bd. VII.
3) *Wünsch*, Gehler's Journal für Physik, Chemie etc. Bd. VI.
4) *Seebeck*, Abhandlungen der Berliner Akademie aus d. Jahre 1819.

des Wärmemaximums im Spectrum wesentlich von der Substanz der angewandten Prismen abhängig sei, dass aber immer die Sonnenstrahlen noch von dunklen Wärmestrahlen begleitet seien.

Melloni endlich zeigte[1]), dass diese Verschiedenheit ihren Grund darin habe, dass alle die früher angewandten Substanzen eine bestimmte Wärmefärbung besässen, dass sie also ebenso wenig ein reines Wärmespectrum zu liefern im Stande seien, als gefärbte Substanzen ein reines Lichtspectrum liefern können. Es folgt das unmittelbar daraus, dass die Lage des Wärmemaximums bei einem und demselben Prisma abhängig ist von der Dicke der durchstrahlten Prismenschicht. Lässt man die Strahlen nahe der brechenden Kante durch das Prisma hindurchgehen, so liegt das Wärmemaximum immer dem rothen Ende näher, als wenn man die Strahlen nahe der Basis durch das Prisma hindurchgehen lässt.

Nur zwei Substanzen gibt es, welche die Wärmevertheilung im Spectrum immer gleich, welche also das Wärmemaximum immer an derselben Stelle erscheinen lassen, wie dick auch die durchstrahlte Schicht des Prismas ist, nämlich das Steinsalz und der Sylvin, krystallisirtes Chlorkalium. Da diese nun zugleich farblos durchsichtige Körper sind, so sind sie die einzigen, welche eine Vergleichung der Brechbarkeit der Wärmestrahlen mit derjenigen der Lichtstrahlen zulassen. Die Versuche mit Steinsalzprismen zeigten Melloni nun, dass die Wärmestrahlen im Sonnenlicht über das ganze Spectrum der Lichtstrahlen verbreitet sind, dass also Wärmestrahlen, welche die gleiche Brechbarkeit als die Lichtstrahlen besitzen, vorhanden sind; zugleich aber, dass auch Wärmestrahlen viel kleinerer Brechbarkeit in den Sonnenstrahlen sich finden. Das Wärmespectrum der Sonne hat wohl die doppelte Ausdehnung von jenem der Lichtstrahlen, das Maximum der Wärmewirkung liegt in einem Abstande von dem rothen Ende des Spectrums, welcher gleich ist der Entfernung des gelben von demselben Ende des Spectrums.

Eine genauere Untersuchung über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum und über die Ausdehnung des Wärmespectrums ist später von J. Müller[2]) in Freiburg, von Franz[3]) und von Knoblauch[4]) mit Hülfe von Steinsalz- und Sylvinprismen durchgeführt worden.

Knoblauch liess ein durch einen Heliostaten reflectirtes horizontales Strahlenbündel durch zwei 93^{cm} von einander entfernte, 2^{mm} weite Schneiden hindurchgehen und entwarf mit einem Steinsalz- oder Sylvinprisma, welches 10^{cm} hinter dem letzten Spalt aufgestellt wurde, ein Spectrum. Durch dieses Spectrum wurde dann eine auf einer Schiene mit einer Mikrometerschraube verschiebbare Thermosäule, deren bestrahlbare Fläche eine Breite von 3^{mm} hatte, zunächst neben dem violetten Ende des Spectrums aufgestellt, und dann jedesmal um 3^{mm} verschoben. Auf diese Weise wurde das Spectrum in eine Anzahl unmittelbar an einander grenzender Zonen zerlegt,

---

1) *Melloni,* Annales de chim. et de phys. T. LIII. Poggend. Ann. Bd. XXXV und Bd. LXII.

2) *Müller,* Poggend. Ann. Bd. CV.

3) *Franz,* Poggend. Ann. Bd. CXV.

4) *Knoblauch,* Poggend. Ann. Bd. CXX und CXXXVI.

deren Wärmewirkung an dem Multiplicator der Thermosäule abgelesen wurde. So erhielt Knoblauch unter anderm folgende Werthe an einem Steinsalzprisma von 45^0 und an einem Sylvinprisma von 50^0 brechendem Winkel.

	Sylvin-prisma	Steinsalz-prisma	Steinsalz am andern Tage
in der ersten Zone jenseits des Violett .	0,00	0,00	0,30
im Violett	0,50	0,30	0,50
„ Indigo	0,55	0,35	0,75
„ Blau	0,60	0,45	0,85
„ Grün	0,65	0,50	0,95
„ Gelb und Orange	1,00	1,00	1,20
„ Roth bis zur Grenze	2,00	2,00	1,80
in der ersten Zone jenseits des Roth . .	2,83	2,50	2,50
„ „ zweiten „ „ „ „	1,75	1,25	1,75
„ „ dritten „ „ „ „	0,50	0,25	0,50
„ „ vierten „ „ „ „	0,00	0,00	0,25

Es zeigt sich also übereinstimmend mit den Versuchen von Melloni, dass das Maximum der Wärmewirkung an der weniger brechbaren Seite des Rothen liegt; das Spectrum würde nach diesen Versuchen an dieser Seite noch ungefähr so weit, wie vom Rothen bis zum Blauen reichen. Die beiden letzten Columnen, welche mit demselben Prisma an verschiedenen Tagen erhaltene Zahlen enthalten, beweisen indess, dass die Ausdehnung nicht an allen Tagen dieselbe ist, ein Umstand, auf den zuerst Franz aufmerksam gemacht hat. Derselbe fand an zwei anscheinend gleich klaren Tagen, am 12. und 21. August 1861, in den verschiedenen Zonen

	12. August	21. August
rothe Zone	10,00	10,00
erste dunkle Zone	8,94	13,00
zweite „ „	1,11	8,95
dritte „ „	0,26	4,86
vierte „ „	0,00	1,36
fünfte „ „	0,00	0,73
sechste „ „	0,00	0,07

Während also am 12. August das Spectrum jenseits des Roth nur etwa so weit reichte, dass der unsichtbare Theil gleich dem sichtbaren bis zum Grün war, war am 21. August die Länge des unsichtbaren Spectrums gleich der des sichtbaren. Die Verschiebung des Maximums weist darauf hin, dass am 12. August eine viel stärkere Absorption der unsichtbaren Strahlen stattfand, welche dem grössern Gehalt der Atmosphäre an Nebelbläschen zuzuschreiben ist, wie wir im nächsten Paragraphen zeigen werden. Wegen dieser Absorption kann die Vertheilung der Wärme und die Aus-

dehnung des Spectrums an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten sehr verschieden sein.

Aehnliche Resultate wie Franz erhielt Desains[1]), der bei ziemlich rasch auf einander folgenden Beobachtungen im Laufe eines Vormittags das Maximum der Wärmewirkung sich beträchtlich verschieben sah, allerdings nicht bis in den sichtbaren Theil des Spectrums. Desains bestimmte die Lage der von ihm untersuchten Stellen durch die Minimalablenkung, welche dieselben im Prisma erfuhren und fand dann bei einer Ausdehnung des sichtbaren Spectrums von etwa $3^0,75$ das Maximum im Mittel um 51′ weniger abgelenkt als das hellrothe, es schwankte aber um diese Lage um 8′, so dass es gegen 8 Uhr Morgens 46′, gegen Mittag 54′ weniger abgelenkt war. Am 20. April 1870 gegen 11 Uhr Vormittags erhielt er folgende Wärmevertheilung; die Ablenkungen sind gerechnet von der Grenze des sichtbaren Roth, negativ für den dunklen, positiv für den sichtbaren Theil des Spectrums; das Maximum ist gleich 100 gesetzt.

Stelle im Spectrum	Wärmewirkung
— 84′	8
— 72	20
— 36′	94
— 30′	100
— 12′	81
0′	51
+ 18′ hellroth	39
+ 48′ gelbgrün	23
+ 90′ blau	10
+ 198′ violett	1.

Bei + 228′ war die Grenze des sichtbaren Spectrums.

Zu ähnlichen Resultaten in Bezug auf die Lage des Maximums gelangte Lamansky[2]) bei einer neuen Untersuchung der Wärmevertheilung des Sonnenspectrums. Derselbe zeigte zugleich, dass die Wärmevertheilung in einem von Flintglas entworfenen Spectrum im Grossen und Ganzen dieselbe ist, wie in einem durch Steinsalz entworfenen, und zugleich gelang es ihm, durch Anwendung von Thermosäulen mit sehr schmalen Oeffnungen in dem dunklen Theile des Spectrums Gruppen von Fraunhofer'schen Linien aufzufinden. Dieselben gaben sich dadurch zu erkennen, dass an gewissen Stellen des dunklen Theiles des Spectrums die Wärmewirkung kleiner war als an unmittelbar nebenliegenden, sowohl an denen, die näher bei, als an denen, welche weiter von dem sichtbaren Spectrum lagen. So erhielt Lamansky in dem dunklen Theile eines durch ein Flintglasprisma entworfenen Spectrums, dessen sichtbarer Theil eine Länge von etwa 3,5 Centimeter hatte, folgende Vertheilung der Wärme.

---

1) *Desains*, Comptes Rendus T. LXX.
2) *Lamansky*, Poggend. Ann. Bd. CXLVI.

Abstand der Thermosäule von der Linie *D*	Beobachtete Wärme-wirkung	Abstand der Thermosäule von der Linie *D*	Beobachtete Wärme-wirkung
0	75,0	11^{mm}	145,0
1^{mm}	85,0	12	97,0
2	92,0	13	110,0
3	100,0	14	97,0
4	110,5	15	36,0
5	113,0	16	57,0
6	119,0	17	97,0
7	131,0	18	71,0
8	140,0	19	14,0
9	144,0	20	8,0
10	109,0		

In dem Abstande 4^{mm} von *D* befand sich die Grenze des sichtbaren Spectrums. Die Zahlen zeigen, wie zunächst die Wärmewirkung im dunklen Theile wächst bis zu einem Abstande von 5^{mm} von der Grenze des sichtbaren Spectrums, dann nimmt sie plötzlich ab, um sofort wieder bis zu einem grösseren Werthe wie vorher zuzunehmen. So lassen sich 2 Maxima getrennt durch schwächere Zwischenräume erkennen.

Aehnliche Discontinuitäten der Wärmevertheilung im Spectrum hat schon früher John Herschel[1]) beobachtet; Melloni[2]) glaubte indess, dass dieselben einer bestimmten Wärmefärbung des Flintglases zuzuschreiben seien, dass sie also durch Absorption im Flintglase entstanden seien. Das Irrige dieser Ansicht hat indess Lamansky dadurch nachgewiesen, dass er dieselben Discontinuitäten sowohl in dem durch Schwefelkohlenstoff, als in dem durch Steinsalz entworfenen Spectrum auffand, und dass er zeigte, dass die Abstände der Maxima von einander mit zunehmender Dispersion grösser wurden. Gleichzeitig ergab sich, dass in dem Wärmespectrum des Drummond'schen Kalklichtes diese Discontinuitäten nicht vorhanden waren. Dort nahm vielmehr die Wärmewirkung von der Grenze des sichtbaren Spectrums an stetig zu bis zu einem Maximum und sank dann rasch.

Für die Wärmevertheilung in einem durch ein Flintglasprisma entworfenen Spectrum des Kalklichtes gibt Lamansky folgende Tabelle:

Abstand der Thermosäule vom Ende des sichtbaren Roth	Beobachtete Wärme-wirkung	Abstand der Thermosäule vom Ende des sichtbaren Roth	Beobachtete Wärme-wirkung
0^{mm} . .	. 20,0	3^{mm} .	. 29,5
1 .	. 24,5	4 .	. 31,0
2 .	. 27,0	5 .	. 31,5

1) *Herschel*, Philosophical Transactions of London R. S. for 1840. p. 52—59.
2) *Melloni*, Comptes Rendus T. XI. Poggend. Ann. XLIX.

Abstand der Thermosäule vom Ende des sichtbaren Roth	Beobachtete Wärmewirkung	Abstand der Thermosäule vom Ende des sichtbaren Roth	Beobachtete Wärmewirkung
6^{mm} . .	31,5	13^{mm} . .	27,0
7 . .	33,0	14 . .	22,0
8 . .	32,5	15 . .	18,0
9 . .	31,0	16 . .	14,5
10 . .	30,0	17 . .	13,0
11 . .	30,0	18 . .	8,5.
12 . .	28,0		

Aehnlich war die Vertheilung im dunklen Theile des durch ein Steinsalzprisma entworfenen Spectrums, nur dass die Wärmewirkung eine viel beträchtlichere war, ein Beweis, dass das Flintglas die dunklen Strahlen nicht unbeträchtlich absorbirt, ohne dass aber eine auswählende Absorption stattfindet. Dasselbe zeigt sich im Sonnenspectrum, in dem die Wärmewirkung der dunklen Strahlen verglichen mit derjenigen der leuchtenden Strahlen eine beträchtlich grössere ist bei Anwendung von Steinsalzprismen als bei Anwendung solcher von Flintglas.

Alles das beweist, dass die Discontinuitäten im dunklen Theile des Spectrums in den Wärmestrahlen der Sonne selbt vorhanden sind, dass es den Fraunhofer'schen Linien entsprechende Lücken sind. Um die Breite der Lücken gegenüber den Fraunhofer'schen Linien des sichtbaren Spectrums zu erklären, hat man anzunehmen, wie Lamansky hervorhebt, dass dieselben durch Gruppen von Linien gebildet werden, ähnlich den breiten Gruppen im ultravioletten Theile des Spectrums.

Der Brechungsexponent der äussersten dunklen Strahlen in Crownglas, dessen Brechungsexponent für den Streifen B des Sonnenspectrums gleich 1,526, und für H gleich 1,546 war, bestimmte Müller[1]) aus einem Versuche, bei dem er die Ausdehnung des Spectrums der dunklen Strahlen mit demjenigen der sichtbaren Strahlen verglich, zu 1,506, wofür indess wohl richtiger nach einer Kritik dieser Versuche von Fr. Eisenlohr[2]) zu setzen ist 1,516. Lamansky[3]) bestimmte ganz in derselben Weise wie Müller den Brechungsexponenten der äussersten ultrarothen Strahlen im Steinsalzspectrum zu 1,5274.

Um die Angaben von Müller annähernd mit den gemessenen Brechungsexponenten von Forbes und Lamansky vergleichen zu können, dürfen wir voraussetzen, dass die totale Dispersion des Steinsalzes gleich ist derjenigen des von Müller benutzten Crownglases, denn dieser gibt an, dass der dunkle Theil des Steinsalsspectrums dieselbe Ausdehnung gehabt habe, als derjenige des Crownglases. Da nun die mittleren Strahlen im Crownglas den Brechungsexponenten 1,536 haben, im Steinsalz aber 1,552 nach Forbes,

1) *Müller,* Poggend. Ann. Bd. CV.
2) *Fr. Eisenlohr,* Poggend. Ann. Bd. CIX. p. 240.
3) *Lamansky*, Poggend. Ann. Bd. CXLVI.

so ergibt sich für den Brechungsexponenten der äussersten dunklen Strahlen des Wärmespectrums der Sonne in Steinsalz 1,531; dieser Brechungsexponent unterscheidet sich nur wenig von demjenigen, welchen Lamansky gefunden hat, welch letzterer fast genau gleich ist dem Werthe 1,528, welchen Forbes für die Strahlen des dunklen Messingbleches fand. Man sieht somit, dass in der Sonnenwärme alle jene Strahlen enthalten sind, welche auch irdischen Wärmequellen entstrahlen. Wir werden demnächst noch einen andern von Melloni dafür gelieferten Beweis kennen lernen, so dass wir in der Sonnenwärme ebenso alle vorhandenen Arten der Wärmestrahlen finden, wie wir im Sonnenlichte alle die Lichtarten vorfanden, welche wir überhaupt kennen.

Einen weitern Beweis für die Uebereinstimmung der Brechungsgesetze für die Licht- und Wärmestrahlen liefern die Sammellinsen. Der Name Brennpunkt bei denselben rührt daher, dass in ihm sich ebenso alle Wärmestrahlen treffen, wie die Lichtstrahlen; bringt man in denselben entzündliche Gegenstände, während die Sonnenstrahlen in ihm concentrirt sind, so entzünden sich diese sofort. Um auf diese Weise die Wärme irdischer Quellen zu concentriren, bedarf es Linsen von Steinsalz, da gerade die von irdischen Wärmequellen ausgehenden Wärmestrahlen das Glas nur wenig zu durchdringen vermögen. Mit Linsen von Steinsalz kann man aber nach Melloni die irdische Wärme ebenso concentriren, wie die Sonnenwärme mit Glaslinsen.

§. 21.

Durchgang der Wärme durch Körper. Die Körper theilen sich in ihrem Verhalten zur strahlenden Wärme in zwei Klassen, ebenso wie in ihrem Verhalten zum Licht; die einen lassen die Wärme durch, sie sind diatherman, die andern entsprechen den undurchsichtigen Körpern, sie lassen die Wärme nicht durch, sie sind adiatherman. Wie nun aber die durchsichtigen Körper weiter zerfallen in farblos durchsichtige, und solche, welche vorwiegend eine Lichtart durchlassen, so zerfallen auch die diathermanen Körper in thermisch nicht gefärbte, wie das Steinsalz, und in thermisch gefärbte oder thermochroische Körper, welche die verschiedenen Wärmearten, von deren Existenz die im vorigen Paragraphen angeführten Versuche uns überzeugten, in verschiedenem Maasse durchlassen. Die Eigenschaft der Körper, verschiedene Wärmestrahlen in verschiedenem Maasse durchzulassen, bezeichnet man als Thermochrose oder als Diathermansie.

Die genauere Untersuchung der Diathermanität überhaupt und der Diathermansie insbesondere hat für uns ein doppeltes Interesse; zunächst lehrt uns dieselbe, wenn wir Strahlenbündel von bekannter Beschaffenheit in die Körper eintreten lassen, die thermische Färbung der Körper kennen; haben wir diese aber kennen gelernt, so dient gerade diese Untersuchung uns dazu, die Beschaffenheit der Wärmestrahlen verschiedener Quellen zu zeigen, welche zu bestimmen wir kein anderes so bequemes und selbst so genaues Mittel haben. In dieser Beziehung sind nämlich die Untersuchungen über Wärmestrahlung um vieles schwieriger als diejenigen über das Licht, da unser Gefühl einerseits uns nicht, wie das Auge die verschiedenen Farben, die verschiedenen Wärmen erkennen lässt, und da wir andererseits die Richtung einer Wärmestrahlung nicht mit derselben Genauigkeit zu bestimmen vermögen, also die Brechung und Dispersion der-

selben nicht so genau untersuchen können, wie diejenige der Lichtstrahlen. Wir wenden uns daher zunächst zu den Untersuchungen über den unmittelbaren Durchgang bestimmter Strahlenbündel durch verschiedene Substanzen. Die ausführlichsten Versuche darüber sind diejenigen von Masson und Jamin [1]).

Dieselben wandten zu ihren Versuchen die Wärme der Sonnenstrahlen an. Ein schmales Bündel Sonnenstrahlen wurde durch ein Steinsalzprisma, wie bei den Versuchen über das Lichtspectrum, in ein Spectrum auseinandergelegt, und die Wärmewirkung der einzelnen Strahlen durch eine Thermosäule untersucht, welche so schmal war, dass nur Strahlen von nahezu gleicher Brechbarkeit dieselbe trafen. Das Wärmespectrum war, wie wir schon vorhin bemerkten, an der rothen Seite noch nahezu ebenso ausgedehnt, wie das Lichtspectrum selbst lang war. Um die dunklen Wärmestrahlen näher charakterisiren und bestimmt bezeichnen zu können, theilten sie den dunklen Theil des Spectrums in 7 gleiche Theile und bezeichneten die in jedem vorhandenen Wärmestrahlen von dem am wenigsten brechbaren Theile angefangen mit $O_1, O_2, O_3, \ldots\ldots O_7$.

In gleicher Weise theilten sie die in dem Lichtspectrum vorhandenen Wärmestrahlen in 7 Gruppen $L_1, L_2 \ldots\ldots L_7$ angefangen vom Roth, welche charakterisirt waren durch die 7 Hauptfarben des Lichtspectrums. Diese Wärmearten wurden dann auch als rothe, gelbe etc. Wärme bezeichnet. Die Gesammtwärme der Sonnenstrahlen S ist dann

$$S = (O_1 + O_2 + \ldots\ldots O_7) + (L_1 + L_2 + L_3 + \ldots\ldots L_7).$$

Es wurde nun stets mit der Thermosäule zunächst die Intensität der direkten Strahlung einer jener 14 Strahlengruppen bestimmt, und dann in das betreffende Strahlenbündel eine Platte der Substanz, deren Diathermanität untersucht werden sollte, hineingestellt, und die Ablenkung der Galvanometernadel neuerdings beobachtet. Bezeichnet man die Intensität der direkten Strahlung, gemessen durch die Ablenkung der Galvanometernadel mit i, die Intensität der Strahlen, nachdem sie durch die betreffende Platte hindurchgegangen waren, mit i', so ist der Quotient $\frac{i'}{i}$ das Maass für die durchgelassene Wärme, also das Maass für die Fähigkeit des Körpers, die betreffende Wärmemenge durchzulassen.

Masson und Jamin begannen damit, den Durchgang der in den leuchtenden Theilen des Spectrums vorhandenen Wärmestrahlen durch durchsichtige farblose Körper zu untersuchen. Folgende kleine Tabelle enthält die Resultate ihrer Versuche mit Steinsalz, Glas und Alaun. Die Platten, durch welche die Wärmestrahlen hindurchgegangen waren, hatten alle drei eine Dicke von 8^{mm}.

Bezeichnung der eintretenden Wärme	Menge der hindurchgegangenen Wärme		
	Steinsalz	Glas	Alaun
Grün L_4	0,92	0,91	0,92
Gelb L_2	0,92	0,93	0,94
Grenze des Roth L_1	0,93	0,85	0,84

1) *Masson* und *Jamin*, Comptes Rendus T. XXXI. *Jamin*, Cours de physique de l'école polytechnique T. II.

Gleiches zeigten Versuche mit Wasser, auch dabei zeigte sich ausser an der Grenze des Rothen

$$\frac{i'}{i} = 0{,}92;$$

dieselben zeigten aber weiter, dass die Dicke der durchstrahlten Schicht innerhalb der Grenzen des Versuches auf den Werth des Quotienten ohne Einfluss ist. Masson und Jamin wandten, um dieses zu zeigen, zwei Glasrinnen an, deren Wände aus planparallelen Platten bestanden, und von denen die eine 10, die andere 50^{cm} lang war. Dieselben wurden nach einander entweder mit Wasser oder verschiedenen farblosen Salzlösungen gefüllt, und es zeigte sich stets, dass die durchgelassene Wärmemenge 0,92 der eintretenden betrug.

Daraus folgt zugleich, dass der Bruchtheil der Wärmemenge, welcher durch die Substanzen nicht hindurchtrat, hauptsächlich durch die Reflexionen an der Eintritts- und Austrittsfläche verschwunden ist, und dass nur eine verschwindende Menge absorbirt wurde, da sonst bei einer Vergrösserung der durchstrahlten Schicht auf das Fünffache ihrer Dicke eine merkliche Abnahme der hindurchgetretenen Wärme sich hätte zeigen müssen. Es ergibt sich somit, dass die Wärmestrahlen, welche mit den Lichtstrahlen gleiche Brechbarkeit besitzen, ebenso wie die Lichstrahlen, ohne absorbirt zu werden, durch die durchsichtigen Substanzen hindurchgehen[1]).

Zur Untersuchung, ob sich das gleiche Verhalten der Licht- und Wärmestrahlen auch bei gefärbten durchsichtigen und bei undurchsichtigen Körpern zeige, stellten Masson und Jamin dieselben Versuche an mit gefärbten und geschwärzten Substanzen. Platten von Glas oder Steinsalz, welche bis zur völligen Undurchsichtigkeit mit Russ überzogen waren, löschten ebenso alle Wärmestrahlen aus, welche in dem leuchtenden Theile des Spectrums vorhanden sind. Ein mit Kupferoxyd tief roth gefärbtes Glas, welches fast nur homogen rothes Licht durchlässt, lässt ebenso nur die in dem rothen Theile des Spectrum vorhandene Wärme durch, keine gelbe, keine grüne. Das zeigte sich ganz allgemein, nur durchsichtige Körper lassen leuchtende Wärme durch, und auch nur solche, welche mit dem durchgelassenen Lichte gleiche Brechbarkeit hat.

Um die völlige Uebereinstimmung zwischen dem Lichte und der im leuchtenden Theile des Spectrum enthaltenen Wärme zu zeigen, suchten

---

1) *Lamansky* (Poggend. Ann. CXLVI) findet in ganz gleich angestellten Versuchen dieses Resultat nicht bestätigt, er findet, dass bei dem Durchgange durch eine Flintglasplatte von Roth 0,12, Orange 0,12, Gelb 0,07, Grün 0,06, und Blau 0,05 zurückgehalten wird. Diese von Lamansky erhaltenen Zahlen können aber wohl nicht richtig sein, da die beiden Reflexionen beim Eintritt und Austritt aus dem Flintglas die Wärmestrahlen bei senkrechter Incidenz um mehr als 0,05 schwächen müssen. Die Menge des reflectirten Lichtes ist an jeder Fläche $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$. (Man sehe Bd. II §. 74 und §. 24 dieses Bandes.) Setzen wir somit den Brechungsexponenten des Flintglases gleich 1,6, so geht bei jeder Reflexion 0,05 verloren, es muss also ohne jede Absorption allein durch Reflexion etwa 0,1 verloren gehen. Die von Masson und Jamin beobachteten Verluste entsprechen sehr annähernd den durch die Reflexionstheorie gegebenen.

Masson und Jamin die durchgelassenen Licht- und Wärmemengen numerisch zu vergleichen. Sie wandten zu dem Ende drei verschiedene Gläser an: ein grünes, ein blaues, ein violettes; das erste der Gläser löschte vollständig das Roth, das zweite vollständig Orange und Grün aus, alle übrigen Farben gingen mehr oder weniger geschwächt hindurch; das dritte Glas liess nur Roth und Violett, keine andere Farbe durch. Es wurde nun mit dem Thermomultiplicator zugleich der Quotient $\frac{i'}{i}$ für alle durch das Glas hindurchtretenden leuchtenden Wärmen und durch ein photometrisches Verfahren, welches nicht näher angegeben ist, die Intensität des hindurchgetretenen Lichtes im Verhältniss zu derjenigen des einfallenden bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in folgender Tabelle enthalten.

Substanzen	Bezeichnung der untersuchten Licht- und Wärmestrahlen	Menge der durchgelassenen Wärmestrahlen	Menge der durchgelassenen Lichtstrahlen
Grünes Glas	Roth	0,000	0,000
	Orange	0,040	0,044
	Gelb	0,093	0,080
	Grün	0,209	0,217
Blaues Glas	Roth	0,375	0,390
	Orange	0,000	0,000
	Gelb	0,0012	0,008
	Grün	0,002	0,004
	Blau	0,131	0,132
	Violett	0,461	0,455
Violettes Glas	Roth	0,032	0,025
	Grün	0,000	0,000
	Violett	0,046	0,045

Wie man sieht, sind die Verhältnisszahlen für die durchgelassenen Licht- und Wärmestrahlen bis auf die unvermeidlichen Ungenauigkeiten der Beobachtung einander gleich; es ergibt sich somit, dass die mit den leuchtenden Strahlen verbundenen Wärmestrahlen von den verschiedenen Körpern ebenso zurückgehalten oder durchgelassen werden, als die Lichtstrahlen selbst. Man kann aus einem Bündel Sonnenstrahlen nicht Lichtstrahlen einer bestimmten Brechbarkeit fortnehmen, ohne die entsprechenden Wärmestrahlen ebenfalls mit fortzunehmen[1]).

Zu denselben Resultaten kam R. Franz[2]) bei der Untersuchung der

1) Die von *Lamansky* (Poggend. Ann. Bd. CXLVI) gegen die Richtigkeit dieses Satzes auf Grund einiger Versuche erhobenen Zweifel sind nicht begründet, man sehe die Anmerkung auf der vorigen Seite. Ebensowenig kann ich es als einen Grund des Zweifels anerkennen, dass Masson und Jamin ihre photometrischen Methoden nicht beschrieben haben, wie Lamansky zu meinen scheint, da es sich hier stets nur um die Vergleichung zweier gleich gefärbter Lichtmengen handelt.

2) *R. Franz*, Poggend. Ann. Bd. CI.

Diathermansie farbiger Lösungen; er fand, dass die Wärme, welche mit der Lösung gleiche Farbe hatte, beim Durchgange durch die Lösung stets am wenigsten geschwächt wurde, so die blaue Wärme in blauen Kupferlösungen etc.

Wenn man sonach aus der Durchsichtigkeit eines Körpers auf die Diathermanität desselben für die mit den leuchtenden Strahlen verbundenen Wärmestrahlen schliessen kann, so kann man das jedoch keinesweges für die dunklen Wärmestrahlen, welche in den Sonnenstrahlen das Licht begleiten. Masson und Jamin fanden im Gegentheil, dass die durchsichtigsten Substanzen häufig ganz undurchgängig sind für die dunklen Wärmestrahlen.

Als sie die vorhin erwähnten drei Platten, Steinsalz, Glas, Alaun, deren Dicke 8^{mm} betrug, nach und nach in die verschiedenen dunklen Strahlengruppen O_7 bis O_1 brachten, fanden sie folgende durchgelassene Wärmemengen:

Bezeichnung der Wärmestrahlen	Menge der durchgelassenen Wärme von Steinsalz	Glas	Alaun
Grenze des Roth L_1	0,93	0,85	0,84
Dunkle Gruppe O_7	0,92	0,88	0,412
„ „ O_5	0,92	0,54	0,29
„ „ O_4	0,91	0,22	0,00
„ „ O_2	0,90	0,00	0,00

Während demnach die drei Substanzen gegen die leuchtende Wärme sich ganz und gar gleich verhielten, alle drei vollkommen diatherman oder athermochroisch sind, verhalten sie sich sehr verschieden gegen die dunklen Strahlen. Das Steinsalz ist auch nach diesen Versuchen, wie es schon Melloni angab, fast vollkommen diatherman oder athermochroisch auch gegen die dunklen Strahlen zu nennen. Das Glas, welches ebenso durchsichtig ist als Steinsalz, hält die Strahlen sofort merklich zurück, wie sie aufhören zu leuchten, und um so mehr, je geringer ihre Brechbarkeit wird. Gleiches gilt für den Alaun, der sich von dem Glase nur dadurch unterscheidet, dass die Absorption der Strahlen früher eintritt und sehr viel rascher wächst.

Alle von Masson und Jamin untersuchten durchsichtigen Substanzen zeigten ein ganz ähnliches Verhalten, sie sind alle thermochroisch in Bezug auf die dunklen Strahlen, sie absorbiren dieselben, oder lassen sie hindurch in sehr verschiedenem Maasse. Diejenigen, welche von diesen Substanzen nicht hindurchgelassen werden, sind die Strahlen der geringern Brechbarkeit als das Roth; einige halten nur die äussersten dunklen Strahlen zurück, andere fast alle dunklen Strahlen. Man kann die von Masson und Jamin untersuchten Körper in folgende Reihe ordnen, je nach der Menge von dunklen Strahlen, welche sie zurückhalten. Das Steinsalz hält fast gar keine, das Eis fast alle dunklen Strahlen zurück:

Steinsalz,
Flussspath,
Isländischer Doppelspath,
Glas,
Bergkrystall,
Alaun,
Eis.

Masson und Jamin untersuchten ebenfalls den Einfluss der Dicke einer Platte auf die Transmission der Wärme. Derselbe wird sich natürlich nur dann durch ein einfaches Gesetz darstellen lassen, wenn man die Transmission einer einzigen Wärmeart betrachtet; dann aber lässt sich nach der innigen Analogie zwischen Licht und Wärme schon das Gesetz der Transmission voraussehen. Wie wir in der Lehre vom Licht sahen[1]), absorbiren Schichten gleicher Dicke immer denselben Bruchtheil des sie treffenden Lichtes. Wird nun in der Schicht eines Körpers von der Dicke eines Millimeter die Intensität J des eintretenden Lichtes auf $J \cdot a$ geschwächt, worin a ein Bruch ist, so wird es in einer Schicht von der Dicke d^{mm} auf $J \cdot a^d$ geschwächt. Wir bezeichneten damals a als den Schwächungscoefficienten des Lichtes, und sahen, dass er abhängig ist von der Natur der Substanz, durch welche das Licht hindurchgeht, und von der Farbe des Lichtes. Wenn demnach auf einen Körper von der Dicke d Licht fällt, welches aus den verschieden gefärbten Mengen $M_1, M_2, \ldots M_n$ besteht, so besteht das austretende Licht aus der Summe

$$M_1\, a_1^d + M_2\, a_2^d + M_3\, a_3^d + \cdots M_n\, a_n^d.$$

Dass nun in der That dasselbe Gesetz der Transmission für die strahlende Wärme besteht, haben Masson und Jamin durch folgenden Versuch nachgewiesen. Sie nahmen eine gelbe Glasplatte, deren Dicke d ungefähr 1^{mm} betrug, schnitten dieselbe in mehrere Stücke und liessen die gelben Strahlen des Spectrums L_3 durch 1, 2 oder 3 dieser Gläser hindurchgehen, und maassen jedesmal die Intensität der austretenden Wärmestrahlen. Beim Durchtritt durch eine Platte wurde das Strahlenbündel geschwächt durch die Reflexion der Wärme an der vordern und hintern Fläche der Platte und durch die Absorption im Innern derselben. Bezeichnen wir den Reflexionscoefficienten mit r, den Schwächungscoefficienten mit a, so wurde nach dem Durchtritt durch diese Platte die Intensität des Bündels $J \cdot r^2 \cdot a^d$. Fiel dieses Wärmebündel dann auf die zweite und dritte Platte, so musste es wieder gerade so geschwächt werden, nach der Durchstrahlung der zweiten Platte musste daher seine Intensität sein $J \cdot r^4 \cdot a^{2d}$, und nach der Durchstrahlung durch die dritte Platte $J \cdot r^6 \cdot a^{3d}$. Zur Bestimmung des Reflexionscoefficienten r liessen sie dasselbe gelbe Strahlenbündel durch 1, 2 oder 3 Platten farblos weissen Glases gehen. Der Effect der Reflexion musste dann derselbe sein, und da die Absorption der gelben Strahlen dort fast gleich 0 ist, a also gleich 1 gesetzt werden kann, so wurde die Intensität der aus den Glasplatten austretenden Wärme Jr^2, Jr^4, Jr^6. Durch

1) Man sehe Theil II, Optik, p. 225 ff.

Division der aus den gelben Gläsern austretenden Intensitäten mit den aus den weissen austretenden erhielt man dann die Coefficienten a^d, a^{2d}, a^{3d}; zog man dann aus dem zweiten dieser Coefficienten die Quadratwurzel, aus dem dritten die Cubikwurzel, so musste man stets denselben Werth für a^d finden. Dass dieses der Fall, zeigen folgende Zahlen:

Anzahl der durchstrahlten Platten	Nicht zurückgehaltene Wärme	a^d
1	$a^d = 0{,}497$	0,497
2	$a^{2d} = 0{,}2097$	0,458
3	$a^{3d} = 0{,}0940$	0,455.

Das Kleinerwerden des Coefficienten a^d bei mehreren Platten erklärt sich zur Genüge daraus, dass für weisses Glas a vollständig gleich 1 gesetzt wurde; wie wir aber wissen, ist das für Licht nicht strenge der Fall, deshalb ist es nach dem Vorigen auch für Wärme nicht vollständig richtig.

Wenn demnach aus irgend einer Wärmequelle auf eine Platte eines diathermanen Körpers ein Bündel Wärmestrahlen von der Intensität J und der Zusammensetzung

$$J = O_1 + O_2 + \ldots . O_7 + L_1 + L_2 + \ldots . L_7$$

fällt, wo die einzelnen O und die einzelnen L je nach der Natur der Wärmequelle sehr verschiedene Werthe haben können, so wird die Intensität J' des aus der Platte austretenden Wärmebündels sein

$$J' = O_1 b_1^d + O_2 b_2^d + \ldots . O_7 b_7^d + L_1 a_1^d + L_2 a_2^d + \ldots . L_7 a_7^d,$$

worin d die Dicke der angewandten Platte, und b_1, b_2 .. die Schwächungscoefficienten der dunklen, a_1, a_2 .. diejenigen der leuchtenden Strahlen bedeuten. Das Verhältniss der beiden Intensitäten, welches bei den Versuchen gewöhnlich angegeben zu werden pflegt, ist dann:

$$\frac{J'}{J} = \frac{O_1 b_1^d + O_2 b_2^d + \ldots . O_7 b_7^d + L_1 a_1^d + L_2 a_2^d + \ldots . L_7 a_7^d}{O_1 + O_2 + \ldots . O_7 + L_1 + L_2 + \ldots . L_7}.$$

Da nun die verschiedenen Wärmequellen entströmenden Strahlen immer eine andere Zusammensetzung haben werden, so wird bei ein und derselben Substanz der Werth dieses Quotienten für die verschiedenen Wärmequellen ein verschiedener sein müssen. Wir werden z. B. sicher sein können, dass für leuchtende Wärmequellen bei durchsichtigen Substanzen der Werth desselben grösser sein wird als bei dunklen Wärmequellen. Bei einer und derselben Wärmequelle wird dieser Quotient einen andern Werth haben, wenn wir die Strahlen durch andere Substanzen gehen lassen, da die Coefficienten b und a sich mit der Natur der Substanzen ändern, er wird ferner einen verschiedenen Werth haben mit der Dicke der durchstrahlten Schicht. Schliesslich ergibt sich, dass die Zusammensetzung eines Strahlenbündels sich ändert, wenn es durch einen Körper hindurchgegangen ist. Die Transmissionsverhältnisse eines solchen Bündels werden daher ganz andere sein, als diejenigen des ursprünglichen Bündels. Es muss z. B. für ein solches

Bündel jener Coefficient viel näher gleich der Einheit sein, wenn es eine Platte derselben Substanz noch einmal durchdringt, wie er bei dem ursprünglichen Wärmebündel war, als es zum ersten Male durch eine ebensolche Platte ging; dagegen muss der Quotient sehr klein sein, wenn ein Bündel durch eine Platte hindurchging und dann durch eine Platte einer andern Substanz hindurchgeht.

Alle diese Folgerungen sind in den ausgedehnten Untersuchungen Melloni's[1]) und Knoblauch's[2]), welche den Durchgang der Strahlen der verschiedensten Wärmequellen durch die verschiedensten Substanzen untersuchten, bestätigt. Ja die Resultate der Untersuchungen dieser Physiker können nur mit Hülfe der soeben abgeleiteten Sätze verstanden werden.

Melloni wandte zu seinen Versuchen hauptsächlich vier verschiedene Wärmequellen an, die Flamme einer Oellampe, entweder eine Argand'sche Lampe mit doppeltem Luftzuge, oder eine Locatelli'sche Fig. 40, oder einen über einer Spiritusflamme glühenden Platindraht Fig. 35, oder ein dunkel erhitztes Kupferblech Fig. 38, oder einen Leslie'schen Würfel, einen mit siedendem Wasser gefüllten hohlen Metallwürfel. Die Anordnung der Apparate war ganz die Fig. 34 dargestellte. Die auf ihre Diathermanität zu untersuchenden Substanzen wurden auf das Tischchen der Messingsäule C gesetzt. Die Beobachtungen wurden folgendermassen angestellt. Zunächst wurde die direkte Strahlung der Wärmequelle beobachtet, und dann ohne an der Stellung der Wärmequelle oder der Säule etwas zu ändern, die Intensität der die Säule treffenden Strahlen nach Zwischensetzung der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Um sich von der Constanz der Wärmequelle zu überzeugen, beobachtete Melloni dann nochmals nach Fortnahme der diathermanen Substanz die Intensität der direkten Strahlung. Fand sich dann ein kleiner Unterschied in den Intensitäten, so wurde das arithmetische Mittel aus der ersten und letzten Beobachtung als die Intensität der direkten Strahlung zur Zeit des Versuches über die Diathermanität der Platte genommen. Zur Controle wurde dann nochmals mit der Platte und wieder ohne dieselbe beobachtet. Es mussten dann die Quotienten $\frac{J'}{J}$ bei der Combination des ersten und dritten mit dem zweiten, des zweiten und vierten mit dem dritten, des dritten und fünften mit dem vierten Versuche immer denselben Werth liefern.

Folgende Tabelle enthält eine Anzahl der Versuche Melloni's; die Intensität der direkten Strahlung ist immer gleich 100 gesetzt. Im Uebrigen ist die Tabelle wohl ohne weiteres verständlich. Die untersuchten Platten der verschiedenen Körper hatten eine Dicke von 2,6 Millimeter.

---

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXIV, XXVII, XXVIII, XXXV, ferner in *Biot's* Bericht über Melloni's Arbeiten. Poggend. Ann. Bd. XXXVIII und XXXIX.

2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.

Namen der untersuchten Substanzen	Hindurchgelassene Wärmemenge von			
	der Locatelli'schen Lampe	dem glühenden Platin	dem auf 390° erhitzten Kupfer	dem Leslie'schen Würfel 100°
Steinsalz, klar	92	92	92	92
Flussspath	78	69	42	33
Beryll, klar, grünl. . . .	54	23	13	0
Flussspath, grünl.	46	38	24	20
Kalkspath, farblos	39	28	6	0
Spiegelglas	39	24	6	0
Bergkrystall	38	28	6	0
Rauchtopas, braun . . .	37	28	6	0
Saures, chromsaures Kali orange	34	28	15	0
Topas, farblos, klar. . .	33	24	4	0
Weissbleierz	32	23	4	0
Schwerspath	24	18	3	0
Achat, durchscheinend .	23	11	2	0
Adular, klar	23	19	6	0
Amethyst, viol., klar . .	21	9	2	0
Künstl. Bernstein, klar .	21	5	0	0
Achat, durchschein., gelb	19	12	2	0
Turmalin, klar, grün . .	18	16	3	0
Ochsenhorn	18	4	0	0
Gyps, klar, farbl.	14	5	0	0
Citronensäure, klar . . .	11	2	0	0
Alaun, klar, farbl. . . .	9	2	0	0
Leim, gelbbraun	9	2	0	0
Perlmutter, weiss	9	0	0	0
Zucker, klar, farbl. . . .	8	0	0	0
Eis, sehr rein	6	0	0	0

Die beiden ersten Folgerungen, welche wir vorhin aus der Entwicklung des Transmissionsgesetzes nach den Versuchen von Jamin und Masson zogen, finden in dieser Tabelle ihre vollste Bestätigung, sie zeigt, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Wärmequellen entströmenden Strahlen sehr verschieden ist. Während durch sämmtliche untersuchte Platten die Wärme, welche der Locatelli'schen Lampe entströmt, hindurchgeht, lassen einige schon diejenige des glühenden Platin nicht hindurch, und sehr viele halten diejenige der dunklen Wärmequellen vollständig auf. Es kann das nach dem Vorigen indess nicht überraschen, da die Wärme dunkler Quellen nur aus dunklen Strahlen besteht, dieselbe sich also zu derjenigen der leuchtenden Quellen verhält, wie ein mehr homogenes Lichtbündel zu einem aus mehreren Farben zusammengesetzten.

Aus dem Verhalten des Alaun und des Eises gegen die verschiedenen Wärmequellen kann man noch weitere Schlüsse auf die Zusammensetzung der Strahlung der verschiedenen Wärmequellen machen. Beide Körper halten fast sämmtliche dunkle Wärmestrahlen zurück, lassen die leuchtenden

Strahlen indessen ungeschwächt hindurch. Demgemäss ist auch die Intensität der von dem dunkel erhitzten Kupferblech und von dem Leslie'schen Würfel durchgelassenen Wärme gleich 0. Von dem glühenden Platin lässt das Eis gar nichts, der Alaun 0,02 der eintretenden Wärme durch; daraus folgt, dass die Intensität der leuchtenden, vom glühenden Platin ausgehenden Wärmestrahlen äusserst klein ist, dass auch dieses vorwiegend dunkle Wärmestrahlen aussendet. Gleiches gilt von der Flamme der Locatelli'schen Lampe; obwohl diese sehr hell leuchtet, so ist doch die Intensität der leuchtenden Strahlen nur ein sehr geringer Bruchtheil der gesammten Intensität des von der Flamme ausgehenden Strahlenbündels, sie kann nicht einmal 0,06 betragen, da das Eis die leuchtenden Strahlen vollständig, von den dunklen noch einige zum Theil durchlässt.

Wie gering überhaupt selbst bei den intensivst leuchtenden Lichtquellen die Menge der leuchtenden Strahlen gegenüber den dunklen Strahlen ist, ergibt sich auch aus neuern Versuchen von Tyndall[1]). Wie derselbe gefunden hat, lässt eine vollkommen undurchsichtige Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff die dunklen Wärmestrahlen fast vollständig durch, während der reine wasserklare Schwefelkohlenstoff auch die hellen leuchtenden Strahlen ohne Schwächung hindurchlässt. Indem er nun die Strahlen einer Lichtquelle einmal durch eine Schicht von Schwefelkohlenstoff und dann durch eine gleich dicke Schicht der Jodlösung hindurchgehen liess, erhielt Tyndall in der Differenz der hindurchgegangenen Strahlen die Menge der leuchtenden Strahlen. Die Flüssigkeiten wurden bei diesen Versuchen, um nicht durch die Diathermansie der Gefässwände Störungen hervorzubringen, in Gefässen von Steinsalz benutzt. Bei Anwendung einer weissglühenden Platinspirale fand Tyndall folgende Ablenkungen beim Durchgange durch

Jodlösung	Schwefelkohlenstoff
73°,0	73°,9
72°,9	73°,8

Das Verhältniss der durch diese Zahlen angegebenen Strahlenmengen ist 23 : 24, so dass von der gesammten, von weissglühendem Platin ausgehenden Strahlenmenge nur etwa 0,046 leuchtend ist.

Für die Strahlen des elektrischen Lichtbogens erhielt Tyndall folgende Werthe:

Jodlösung	Schwefelkohlenstoff
70°,0	72°,0
75°,0	76°,5
76°,5	77°,5.

Die hierdurch angegebenen Strahlenmengen verhalten sich wie 9 : 10, so dass also in den von der intensivsten irdischen Lichtquelle ausgesandten Strahlen nur 0,1 leuchtend sind.

Folgende kleine Tabelle stellt die von Tyndall in ähnlicher Weise bestimmten Mengen der leuchtenden und dunklen Strahlen für eine Anzahl Licht- und Wärmequellen zusammen.

---

1) *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXXIV.

Quelle	leuchtende Strahlen	dunkle
Dunkle Platinspirale	0	100
Russ bei 100°	0	100
Rothglühende Spirale	0	100
Wasserstoffflamme	0	100
Oelflamme	3	97
Leuchtgasflamme	4	96
Weissglühende Spirale	4,6	95,4
Elektrisches Licht	10,0	90,0.

Es ergibt sich also aus diesen Zahlen direkt, dass die von der roth glühenden Spirale ausgehende Menge von leuchtenden Strahlen noch unmessbar klein ist, erst die hellleuchtende Oelflamme gibt eine messbare Wärmewirkung der leuchtenden Strahlen.

Wie wir vorhin sahen, sind ausser dem Steinsalz die durchsichtigen Körper gegen die dunkle Wärme sehr thermochroisch, und nach den Versuchen von Masson und Jamin nimmt der Flussspath hauptsächlich die äussersten dunklen Strahlen O_1 und O_2 fort, der Doppelspath erstreckt die Absorption bis auf O_3 und O_4, das Glas bis O_5, der Bergkrystall bis auf O_6. Daraus folgt in Bezug auf die Zusammensetzung der Strahlenbündel dieser vier Wärmequellen, dass der auf 100° erhitzte Metallwürfel nur Strahlen aussendet, deren Brechbarkeit kleiner ist als O_4, das erhitzte Kupferblech sendet schon Strahlen bis zur Brechbarkeit des Bündels O_6, und erst die leuchtenden Wärmequellen senden ausser denen geringerer Brechbarkeit, welche an Intensität zunehmen, auch Strahlen grösserer Brechbarkeit aus. Da nun die Temperaturen dieser vier Wärmequellen von der letzten bis zur ersten zunehmen, so würde daraus folgen, dass Wärmequellen niedriger Temperatur nur Strahlen der geringsten Brechbarkeit aussenden, dass mit der Zunahme der Temperatur zunächst die Intensität dieser zunimmt, dass aber zugleich Strahlen grösserer Brechbarkeit zu diesen hinzukommen, und zwar von um so grösserer Brechbarkeit, je höher die Temperatur steigt. Erst bei einer gewissen höhern Temperatur, derjenigen der Rothglühhitze, treten leuchtende Strahlen, und zwar zunächst wieder der kleinsten Brechbarkeit auf, steigt die Temperatur bis zur Weissglühhitze, so finden sich sämmtliche Strahlen des Spectrums in den von dem erhitzten Körper ausgesandten Strahlen.

Da nun nach den Versuchen von Masson und Jamin die farblos durchsichtigen Körper die leuchtenden Wärmestrahlen ungeschwächt durchlassen, die dunklen Strahlen aber mehr oder weniger absorbiren, so wird man vielleicht daraus schliessen, dass diese Körper einen um so grössern Bruchtheil der sie treffenden Wärme durchlassen müssen, je höher die Temperatur der Wärmequelle ist. Ein solcher Schluss würde jedoch voreilig sein, da man die Temperaturen nicht kennt, bei welchen die erwärmten Körper die verschiedenen Wärmearten auszusenden beginnen, und nicht weiss, in welcher Weise die Intensitäten der ausgesandten dunklen Wärmestrahlen wachsen. Wir werden auf diese Frage bei Behandlung der Emission der Wärme zurückkommen; hier sei nur erwähnt, dass nach den Versuchen von

Knoblauch[1]) die durchgelassene Wärmemenge keinesweges in unmittelbar erkennbarer Weise mit der Temperatur der Wärmequelle wächst. So fand Knoblauch, dass die durch Platten von Alaun, weissem Glimmer, Gyps, Kalkspath und weissem Glase hindurchgehende von einem Leslie'schen Würfel, dessen Temperatur von 20°—100° variirte, ausstrahlende Wärmemenge unabhängig war von der Temperatur des Würfels; sie betrug immer für Alaun 0,1, weissen Glimmer 0,5, Gyps 0,25, Kalkspath 0,2, und für weisses Glas 0,3 der die Platten treffenden Wärme. Dasselbe zeigte sich bei Untersuchung eines dunkel erhitzten Eisens. Dagegen fand Knoblauch, dass die durchgelassene Wärmemenge sofort zunahm, wie die Wärmequelle leuchtend wurde, und um so grösser war, je heller sie leuchtete, selbst wenn die Temperatur der heller leuchtenden Quelle niedriger war als die der dunklern. So ging von glühendem Platin durch die oben erwähnten Substanzen mehr als von einer Alkoholflamme, von einer Argand'schen Lampe mehr als von einer Wasserstoffflamme. Nur eine merkwürdige Ausnahme zeigte sich, als Knoblauch den Durchgang der von verschieden glühendem Platin ausgehenden Wärme durch die erwähnten Stoffe untersuchte. Wird Platindraht erhitzt, so wird er zuerst roth, dann gelb, dann weissglühend. Es zeigte sich nun, dass Alaun und Gyps von dem gelbglühenden Platin weniger Wärme durchliessen als selbst von dunkel erhitztem Platin, eine Beobachtung, welche sich allerdings kaum mit denen von Jamin und Masson, sowie mit denen von Melloni, nach welchen Alaun für dunkle Wärme fast atherman ist, vereinigen lässt.

Jene von Melloni beobachteten Zahlen zeigen nun ebenso, dass für ein und dieselbe Wärmemenge das Verhältniss der hindurchgehenden Wärmemenge zur eintretenden sich wesentlich mit der Natur der diathermanen Substanz ändert. Für alle Wärmequellen ist das Steinsalz der diathermanste Körper, und die Thatsache, dass stets 0,92 der auffallenden Wärme durch dasselbe hindurchgeht, lässt erkennen, dass bei ihm nur in Folge der Reflexionen an der Eintritts- und Austrittsfläche ein Theil der auftreffenden Wärme verloren geht, dass also das Steinsalz bei den dem Versuche unterworfenen Dicken vollkommen diatherman ist. Versuche von Melloni[2]) sprechen dafür, dass das Steinsalz auch noch für Wärmequellen von sehr viel niedrigerer Temperatur vollkommen diatherman ist, er fand, dass von den Strahlen, welche ein Leslie'scher Würfel bei 96°, 64°, 50°, oder welche schmelzendes Eis oder ein auf — 18° erkältetes Metallgefäss aussandte, stets 0,92 Theile die Steinsalzplatte durchsetzten.

Dieses Verhalten des Steinsalzes ist, nachdem es mehrfach u. a. von De la Provostaye und Desains[3]) und von ihm selbst[4]) in Zweifel gezogen war, von Knoblauch[5]) in einer ausgedehnten und sorgfältigen Arbeit bestätigt worden, in welcher Knoblauch gleichzeitig die Gründe auf-

---

1) *Knoblauch*, a. a. O.
2) *Melloni* in Biot's Bericht Poggend. Ann. Bd. XXXVIII.
3) *De la Provostaye* und *Desains*, Comptes Rendus T. XXXVI. p. 84 und 1073, T. XXXVII. p. 170 u. 669. Poggend. Ann. Bd. XC.
4) *Knoblauch*, Fortschritte der Physik im Jahre 1847, dargestellt von der physikalischen Gesellsch. in Berlin, p. 264. Poggend. Ann. Bd. CI.
5) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CXX.

gefunden hat, welche die mit Steinsalz erhaltenen Resultate zuweilen unsicher machen. Damit das Steinsalz in der That alle Wärmestrahlen gleichmässig durchlasse, muss es ganz rein und klar sein, die geringste Trübung, sei es an der Oberfläche, sei es im Innern einer Platte, bewirkt, dass die Strahlen verschiedener Wärmequellen in verschiedener Stärke durch dieselbe hindurchgehen.

Nur eine bestimmte Art von Strahlen scheint das Steinsalz nicht in gleichem Maasse durchzulassen; nach den Versuchen von Magnus[1]) hält das Steinsalz diejenigen Strahlen ziemlich stark zurück, welche bis auf 150^0 bis 200^0 erwärmtes Steinsalz aussendet. Magnus hing vollkommen reines und klares Steinsalz in einen heissen Luftstrom, welcher dasselbe erwärmte, und liess dasselbe auf eine Thermosäule strahlen, einmal direkt, dann mit Zwischenschaltung von Steinsalzplatten verschiedener Dicke, die ebenfalls ganz rein, klar und glatt polirt waren. Bei Anwendung einer auf 150^0 erwärmten Steinsalzplatte von 3^{mm} Dicke ging von der ausgestrahlten Wärme durch eine 1^{mm} dicke Steinsalzplatte nur 0,532, durch eine 5^{mm} dicke Platte nur 0,305.

Mit diesen von Magnus erhaltenen Resultaten stimmen diejenigen, welche Knoblauch[2]) bei Versuchen erhielt, die er aus Anlass der Magnus'schen anstellte, nicht überein; Knoblauch erwärmte die Krystalle direkt durch eine Weingeist- oder nicht leuchtende Gaslampe, sorgte indess durch vorgestellte Schirme dafür, dass die Strahlung der Flammen selbst die Thermosäule nicht erreichen konnte. Es ergab sich dann, dass drei Steinsalzplatten, jede von 5^{mm} Dicke, von dem erwärmten Steinsalz, mochte dasselbe ganz rein sein oder nicht, genau ebenso viel Wärme hindurchliessen, wie von den Strahlen einer Argand'schen Lampe mit Glascylinder. Die Wärmequellen wurden jedesmal so aufgestellt, dass vor Einschalten der Steinsalzplatten die Nadel des Multiplicators um 20^0 abgelenkt wurde. Nach Einschalten der Steinsalzplatten ging dann in allen Fällen die Nadel auf 18^0 zurück.

Die Versuche dieser beiden ausgezeichneten Experimentatoren widersprechen sich also direkt, eine Aufklärung dieses Widerspruchs ist bis jetzt nicht möglich; nur wäre es denkbar, dass bei den Versuchen Knoblauchs die direkte Berührung der Verbrennungsgase mit den Steinsalzplatten die Oberfläche derselben, etwa durch Verdichtung der Verbrennungsprodukte, so geändert habe, dass die ausgestrahlte Wärme nicht wesentlich die des erhitzten Steinsalzes war, eine Ansicht, welche nach einer seine letzte Veröffentlichung begleitenden Bemerkung auch Magnus gehabt zu haben scheint.

Ein zweiter Körper, der wie das Steinsalz sich verhält, ist nach den Versuchen von Magnus[3]) und Knoblauch[4]) der Sylvin; aber auch hier stimmen die beiden Experimentatoren nicht überein, Magnus findet, dass die vom erhitzten Sylvin ausgestrahlte Wärme von Sylvinplatten ziemlich

---

1) *Magnus*, Abhandl. der Berliner Akademie im Jahre 1869. Poggend. Ann. Bd. CXXXIX.

2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIX.

3) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIV u. CXXXIX.

4) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVI u. CXXXIX.

stark zurückgehalten wird, während nach Knoblauch der Sylvin jegliche Wärmestrahlung, mag sie herrühren woher sie wolle, fast genau ebenso durchlässt wie Steinsalz.

Wir haben vorhin noch weiter die Schlüsse gezogen, dass die Intensität des durchgelassenen Strahlenbündels sich sehr mit der Dicke der angewandten Platte ändere, und dass die Zusammensetzung des Bündels, welches aus der diathermanen Platte austritt, eine ganz andere sei als diejenige des eintretenden Bündels. Was den ersten dieser Schlüsse betrifft, so werden wir denselben nach den vorhin gemachten Bemerkungen über die Natur der von den verschiedenen Wärmequellen ausgesandten Strahlen noch dahin erweitern können, dass bei dem Durchstrahlen farblos durchsichtiger Platten die durchgelassene Wärmemenge bei Zunahme der Plattendicke anfangs sehr rasch, später aber sehr viel langsamer abnehmen wird; denn die grosse Menge der von allen Wärmequellen ausgehenden dunklen Strahlen wird bereits in den ersten Schichten der Platten zurückgehalten, und die nicht absorbirten leuchtenden Strahlen werden dann von den weitern Schichten der Platte ohne merkliche Schwächung durchgelassen. Die Versuche Melloni's[1]) beweisen das auf das evidenteste. Vier Stücke eines schönen Spiegelglases wurden auf die Dicken 2, 4, 6, 8 gebracht, sonst aber vollkommen gleichmässig bearbeitet. Von 100 die Vorderfläche der einzelnen Gläser treffenden Strahlen wurden

bei einer Dicke von	durchgelassen	aufgehalten
$2{,}068^{mm}$	61,9	38,1
4,136	57,6	42,4
6,202	55,8	44,2
8,272	54,9	45,1.

Denkt man sich den dicksten der vier Schirme in vier gleiche Theile getheilt, so ergibt sich daraus, dass im ersten Viertel 0,38, im zweiten 0,043, im dritten 0,018, im vierten 0,009 der die Vorderfläche treffenden Strahlen zurückgehalten werden.

Aehnliche Resultate gaben andere Versuche; bei einem Versuche mit gereinigtem Rüböl, welches in Kasten mit parallelen Glaswänden eingeschlossen war, wurden von 100 die Vorderfläche des Kastens treffenden Strahlen bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht

von	durchgelassen	aufgehalten
$6{,}767^{mm}$	44,3	55,7
13,535	36,3	63,7
27,069	29,4	70,6
54,139	27,0	73,0
71,209	25,5	74,5
108,279	24,4	75,6.

Der letzte der erwähnten Schlüsse lässt sich sehr einfach dadurch experimentell nachweisen, dass man ein Strahlenbündel, welches bereits

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.

durch eine Platte hindurchgetreten ist, durch eine zweite hindurchgehen lässt, welche mit der ersten entweder von gleicher oder verschiedener Substanz ist, und von welcher man weiss, wie sie das Strahlenbündel afficirt, welches durch die erste Platte nicht hindurchgegangen ist. Versuche derart sind schon von Delaroche[1]) und in viel ausgedehnterer Weise von Melloni[2]) angestellt worden. Delaroche zeigte, dass Wärme, welche eine Glasplatte durchsetzt hatte, in einer zweiten oder dritten Platte kaum merklich mehr geschwächt wurde. Melloni stellte seine Versuche folgendermaassen an. Er liess die von einer Locatelli'schen Lampe ausgehenden Strahlen zunächst direkt auf eine Thermosäule fallen und beobachtete die Ablenkung der Nadel des Galvanometers. Darauf wurden nach einander verschiedene Platten vorgestellt und die Lampe dann der Thermosäule mehr oder weniger so genähert, dass die Ablenkung der Galvanometernadel immer dieselbe und gleich derjenigen war, welche bei der direkten Strahlung beobachtet worden war. Die so erhaltenen Strahlenbündel gleicher Intensität wurden dann durch eine zweite Platte hindurchgelassen und der Bruchtheil der dieselbe treffenden Wärmemenge bestimmt, welche durch die Platte hindurchtrat. So fand Melloni bei einer Versuchsreihe, dass von 100 Strahlen hindurchgingen, nachdem sie durchstrahlt hatten

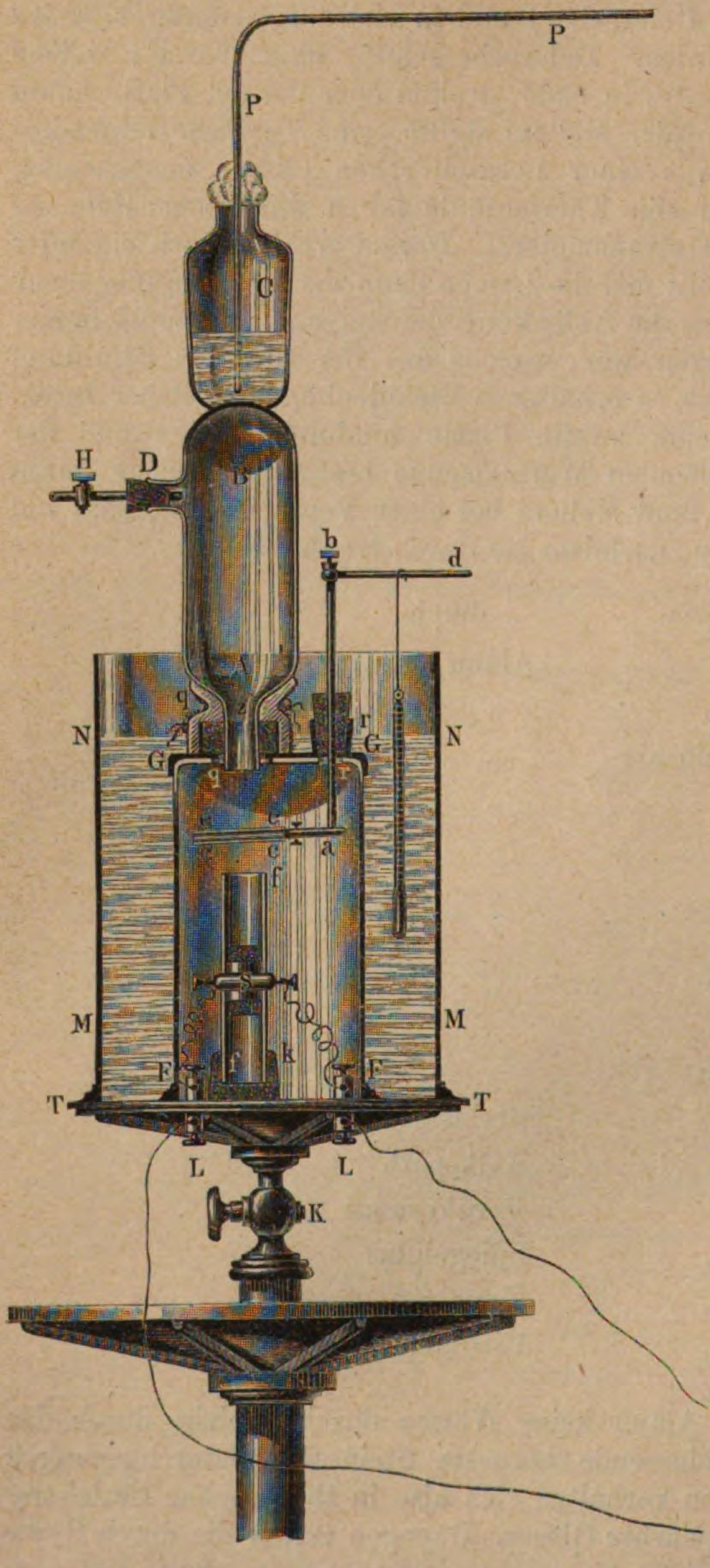
erster Schirm	durch	
keiner	Alaun .	9
Steinsalz	"	9
Berusstes Steinsalz	"	0
Kalkspath	"	22
Bergkrystall	"	25
Spiegelglas	"	27
Gyps	"	72
Citronensäure	"	85
Alaun	"	92
schwarzes Glas	"	0,3
" "	Steinsalz	92
" "	Kalkspath	59
" "	Bergkrystall	78
" "	Spiegelglas	87
" "	Gyps	5
" "	Citronensäure	3

Wie man sieht, lässt Alaun keine Wärme durch, welche durch das nur dunkle Strahlen durchlassende berusste Steinsalz hindurchgegangen waren; die beiden Substanzen verhalten sich also in thermischer Beziehung wie verschiedene homogen gefärbte Gläser. Dagegen treten die durch Gyps,

1) *Delaroche*, Gilbert's Ann. Bd. XLVI.
2) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV u. XXXVIII.

Citronensäure oder Alaun selbst thermisch gefärbten Strahlen ohne bedeutende Schwächung durch die Alaunplatte hindurch.

Fig. 41.



Ebenso wie die festen und flüssigen Körper sind nach den Versuchen von Magnus[1]) und Tyndall[2]) auch die Gase im Allgemeinen thermisch gefärbt, und zwar absorbiren die Gase zum Theil die dunkle Wärme ziemlich beträchtlich. Um möglichst reine Resultate zu bekommen, richtete Magnus seinen Apparat so ein, dass der Raum, welcher die zu untersuchenden Gase aufnahm, an seinem einen Ende durch die Wärmequelle selbst begrenzt war, und dass er die Thermosäule selbst enthielt, so dass zwischen Wärmequelle und Thermosäule sich durchaus kein anderer Körper befand. Die Einrichtung des Apparates zeigt Fig. 41. Auf den Teller einer Luftpumpe *TT* wurde die in ein Messingrohr *ff* gefasste Thermosäule *S* mit Hülfe eines auf den Teller gekitteten Korkringes *k* fest aufgesetzt; die Enden der Säulen waren mit den isolirt durch den Teller hindurchgeführten Klemmschrauben *LL* in Verbindung. Ueber die Säule wurde ein unten offenes und mit abgeschliffenem Rande versehenes Glasgefäss *FG* luftdicht auf den Teller der Pumpe

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXII.
2) *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXIII u. CXVI. Philos. Transact. for 1864. p. 201 u. p. 327.

aufgesetzt. Oben hatte das Gefäss zwei Oeffnungen *q* und *r*, denen die zwei Messingröhren *qq'* und *rr'* entsprachen, welche an dem auf das Gefäss gekitteten Messingdeckel *GG* befestigt waren. In die Röhre *qq* senkrecht über der Thermosäule war das Glasgefäss *AB*, auf welchem das als Wärmequelle dienende Gefäss *C* aufgeschmolzen war, mit seinem engen Halse *z* mit Hülfe eines Pfropfens und übergebundenen Kautschuks luftdicht eingesetzt; durch die Röhre *rr* ging in einer Stopfbüchse die Messingstange *ab*, welche den Doppelschirm *ee* trug, der die Säule vor der Strahlung des Gefässes *c* schützte; durch eine Drehung an dem Arme *bd* konnte der Schirm zur Seite geschoben und so den Strahlen der freie Zutritt zur Thermosäule gestattet werden. Der Tubulus *D* des Gefässes *B* trug einen luftdicht eingesetzten Hahn, durch welchen man das Gefäss auspumpen und mit beliebigen Gasen füllen konnte. Schliesslich war, um Temperaturschwankungen und dadurch entstehende Ströme in der Thermosäule zu verhindern, der untere Theil des Apparates mit dem Cylinder *MN* umgeben und dieser mit Wasser gefüllt.

Zur Untersuchung der Strahlung wurde das Gefäss *C* mit siedendem Wasser gefüllt und das Wasser durch Einleiten von Dampf durch die Röhre *PP* im Sieden erhalten.

Auf diese Weise ergab sich zunächst, dass alle Gase die von dem auf 100^0 erhitzten Glase ausgehenden Strahlen in geringerm Grade durchlassen als der leere Raum, ja dass einzelne Gase nicht einmal die Hälfte der Wärme hindurchlassen, welche durch den leeren Raum die Thermosäule erreichen. Die von Magnus erhaltenen Zahlen enthält folgende Tabelle; sie gelten für die Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre.

Namen der Gase	durchgelassene Strahlen	Namen der Gase	durchgelassene Strahlen
leerer Raum	100	Stickoxydul	74,06
atmosph. Luft	88,88	Grubengas	72,21
Sauerstoff	88,88	Cyangas	72,21
Wasserstoff	85,79	Oelbildendes Gas	46,29
Kohlensäure	80,23	Ammoniak	38,88
Kohlenoxyd	79,01		

Der Durchgang leuchtender Wärmestrahlen lässt sich auf diese Weise nicht beobachten; zur Untersuchung derselben ist es nothwendig, die Gase in Röhren einzuschliessen, welche an ihren Enden mit Platten geschlossen sind; Magnus wandte deshalb Glasröhren von 1^m Länge und 35^{mm} Weite an, welche an ihren Enden durch Glasplatten luftdicht geschlossen wurden; da das Glas den grössten Theil der dunklen Wärme zurückhält, so erhält man so annähernd die Diathermanität der Gase für die leuchtenden Wärmestrahlen. Bei diesen Beobachtungen zeigte sich jedoch eine Schwierigkeit; das Einschalten einer Röhre zwischen der Wärmequelle und der Thermosäule bewirkt selbst dann, wenn man die Innenwand der Röhre geschwärzt hat, eine beträchtliche Vermehrung der Wirkung auf die Thermosäule. So fand sich, als die Thermosäule etwas mehr als 1^m von einer leuchtenden Gasflamme entfernt aufgestellt war, an dem Galvanometer eine Ablenkung

von 10° oder nach Einschalten der Glasplatten, die zum Verschluss der Röhre dienen sollten, eine Ablenkung von 1° bis 2°. Als aber zwischen Thermosäule und Flamme die mit den Glasplatten versehene, innen nicht geschwärzte Glasröhre eingeschaltet wurde, so dass die Strahlen durch die Röhre hindurch die Thermosäule trafen, wurde die Nadel des Galvanometers auf 64° abgelenkt, wodurch eine 320mal stärkere Wärmewirkung angezeigt wurde. Als die Röhre mit schwarzem Papier ausgekleidet wurde, zeigte die Nadel des Galvanometers eine Ablenkung von 12°,6. Der Grund dieses Einflusses liegt in der im nächsten Paragraphen zu besprechenden diffusen Reflexion der Wärme von den Wänden der Röhre, wodurch die ohne Röhre sich ausbreitenden Strahlen nach einer oder mehrmaliger Reflexion auf die Thermosäule reflectirt werden. Die so diffus reflectirte Wärme hat nun aber keineswegs mehr dieselbe Brechbarkeit als die in die Röhre eintretende Wärme, wie wir ebenfalls im nächsten Paragraphen nachweisen werden, und zwar ist diese Wärme je nach der Natur der reflectirenden Fläche verschieden. Deshalb findet sich auch die Menge der durchgelassenen Strahlen verschieden, je nachdem die Röhre innen geschwärzt war oder nicht. Die von Magnus, bei Anwendung einer leuchtenden Gasflamme gefundenen Zahlen sind folgende

Namen der Gase	durchgelassene Strahlen geschwärzte Röhre	nicht geschwärzte Röhre
leerer Raum	100	100
atmosph. Luft	97,56	85,25
Sauerstoff	97,56	85,25
Wasserstoff	96,43	83,77
Kohlensäure	91,81	78,08
Kohlenoxydgas	91,85	72,05
Stickoxydulgas	87,85	75,50
Grubengas	85,87	76,61
Oelbildendes Gas	64,10	59,96
	65,39	60,99
Ammoniak	58,12	55,00

Nach Beobachtung dieses Einflusses der Röhrenwände ergaben einige Versuche, dass derselbe auch bei dem zu den ersten Versuchen dienenden Apparate nicht ganz ausgeschlossen war; denn als der enge Hals z des Gefässes AB geschwärzt wurde, nahm die Ablenkung der Galvanometernadel ab. Man kann deshalb aus diesen Versuchen nur schliessen, dass die Diathermansie der verschiedenen Gase für die Wärme verschiedener Quellen verschieden ist, ohne gerade in den Zahlen ein Maass für die Diathermanität der Gase zu haben.

Den Apparat Fig. 41 benutzte Magnus ebenfalls, um zu untersuchen, ob feuchte Luft weniger Wärme durchlasse als trockne, indem er einmal das Gefäss AB mit vorsichtig getrockneter, ein anderes Mal mit Luft füllte, welche bei 16° mit Wasserdampf gesättigt war; die Ablenkung der Nadel

war in beiden Fällen genau dieselbe. Das gleiche Resultat zeigte sich bei Anwendung der Gasflamme und der an beiden Enden geschlossenen Glasröhre; mochte die Röhre mit trockner oder feuchter Luft gefüllt sein, die Ablenkung der Multiplicatornadel war genau dieselbe.

Tyndall schloss bei seinen ausgedehnten Versuchen die zu untersuchenden Gase in eine inwendig polirte Messingröhre ein, deren Länge 122 Centimeter betrug, und welche an ihren Enden mit klaren Steinsalzplatten luftdicht verschlossen war. Vor dem einen Ende befand sich die Wärmequelle, meist ein mit siedendem Wasser gefüllter Leslie'scher Würfel; an die dem Röhrenende zugewandte Fläche dieses Würfels war ein Ring und an diesen ein Messingrohr angelöthet, dessen Durchmesser gleich war dem Durchmesser der die zu untersuchenden Gase einschliessenden Röhre, mit welcher sie luftdicht verbunden werden konnte, so dass sie eine Verlängerung derselben bildete. Diese Röhre konnte für sich luftleer gepumpt werden, so dass zwischen der Wärmequelle und dem einen Ende der Versuchsröhre sich keine Luft befand. Damit nicht durch Leitung Wärme von dem Würfel zu der die Gase einschliessenden Röhre gelangen konnte, war die an den Würfel angelöthete Röhre durch ein Gefäss geführt, welches stets mit kaltem Wasser gefüllt erhalten war.

Vor dem andern Ende der Röhre stand die mit ihren konischen Reflectoren versehene Thermosäule. Wenn man indess die Diathermansie der Gase nach dieser Methode einfach darnach bestimmen will, dass die Nadel des Thermomultiplicators mehr oder weniger abgelenkt wird, je nachdem in die Röhre das eine oder das andere Gas gefüllt wird, so bietet die Natur des Galvanometers eine grosse Schwierigkeit. Wie wir nämlich §. 18 sahen, sind die Grade der Ablenkung am Galvanometer keineswegs gleichwerthig, das heisst eine Ablenkung von 50^0 auf 51^0 verlangt eine vielleicht 30 Mal grössere Wärmemenge als von 0^0 zu 1^0. Wenn man deshalb zu der Säule eine solche Wärmemenge strahlen lässt, dass die Nadel auf 50^0 abgelenkt wird, bedarf es schon einer sehr starken Absorption des in die Röhre gefüllten Gases, um einen merklichen Rückgang der Nadel wahrzunehmen. Tyndall wandte deshalb einen besondern Kunstgriff an, um, ohne dass die Wärmemenge, mit welcher er experimentirte, zu klein wurde, doch die Nadel des Galvanometers immer in der Nähe des Nullpunktes der Theilung zu halten. Er öffnete nämlich die Thermosäule auch an der dem Ende der die Gase enthaltenden Röhre entgegengesetzten Seite, und versah sie dort ebenfalls mit einem konischen Reflector. Es wurde dann der Säule ebenfalls an dieser Seite ein Leslie'scher Würfel gegenübergestellt, und nun die auf diese Seite der Thermosäule strahlende Wärmemenge so regulirt, dass wenn die zur Aufnahme der Gase bestimmte Röhre luftleer gepumpt war, die Nadel des Thermomultiplicators gar nicht abgelenkt wurde. Zu dem Zwecke konnte zwischen der Thermosäule und dem Leslie'schen Würfel ein Melloni'scher Doppelschirm mit einer feinen Schraube in einer zur Verbindungslinie von Würfel und Säule senkrechten Richtung verschoben und so die Grösse der auf die Säule strahlenden Fläche des Würfels beliebig variirt werden. War die gleiche Wirkung der beiden Würfel auf die Säule dann erreicht, also die Nadel auf dem Nullpunkt der Theilung gehalten, so gab sich die geringste Absorption eines in die Messingröhre eingelassenen Gases dadurch zu erkennen, dass die Wirkung

des Compensationswürfels überwog und die Nadel des Galvanometers den Nullpunkt der Theilung verliess.

In der Grösse der dann beobachteten Ablenkung erhielt man dann ein direktes Maass für die in dem betreffenden Gas zurückgehaltene Wärme, indem die Ablenkung, wie bei der Melloni'schen Methode der Graduirung, durch die Differenz der die beiden Flächen der Thermosäule treffenden Wärmemenge bewirkt wird. Bestimmt man dann weiter die Ablenkung, welche der Compensationswürfel für sich hervorbringt, so kann man die Menge der absorbirten Wärme in Bruchtheilen der gesammten ohne Absorption zur Säule gelangenden Wärme angeben.

So ergab sich z. B. bei einem Versuche, als die Nadel bei luftleer gepumpter Messingröhre durch Wirkung der beiden heissen Würfel auf 0^0 gebracht war, nachdem in die Messingröhre Luft von dem Drucke einer Atmosphäre eingelassen war, eine Ablenkung von 1^0. Der Compensationswürfel für sich lenkte die Nadel um $71^0,5$ ab. Setzt man die Intensität der Strahlen, welche die Nadel des Thermomultiplicators um 1^0 ablenkt, gleich eins, so bedeutete am Tyndall'schen Galvanometer eine Ablenkung von $71^0,5$ die Intensität 308. Da nun die Luft von der gesammten zur Säule strahlenden Wärme so viel fortnahm, dass die Galvanometernadel durch die ungeschwächt fortdauernde Wirkung des Compensationswürfels von 0^0 bis 1^0 abgelenkt wurde, so folgt, dass die Luft $^1/_{308}$ der gesammten Wärme absorbirte, oder 99,77 Procent durchliess. In einem andern Falle gab der Compensationswürfel für sich 75^0; als die Messingröhre mit ölbildendem Gase gefüllt wurde, wich die Nadel auf $70^0,3$ aus. In der vorhin angegebenen Einheit bedeutet die Ablenkung 75^0, die Intensität 360, die Ablenkung $70^0,3$, die Intensität 290. Das ölbildende Gas hielt also von der Wärmemenge 360 die Menge 290 oder 81 Procent zurück.

Tyndall suchte nun zunächst die Frage zu beantworten, in welcher Weise sich die Diathermanität eines Gases mit der Dichte ändert. Es ergab sich dabei, dass die Absorption der Wärme mit steigender Dichte des Gases grösser wird, dass aber die Zunahme der Absorption eine viel langsamere ist als diejenige der Dichte. So fanden sich z. B. bei einer Versuchsreihe mit ölbildendem Gase bei zunehmendem Druck des in der Messingröhre eingeschlossenen Gases folgende Ablenkungen des Galvanometers, nachdem vorher durch richtige Stellung des Compensationswürfels bei luftleerer Röhre die Nadel des Galvanometers auf Null gebracht war.

Druck des Gases	Ablenkung des Galvanometers	Absorbirte Wärmemenge	
$25^{mm},4$	$51^0,2$	90	1
$50^{mm},8$	$56^0,0$	123	1,366
$76^{mm},2$	$59^0,3$	142	1,577
$101^{mm},6$	$60^0,0$	154	1,711
$127^{mm},0$	$60^0,5$	163	1,811
$254^{mm},0$	$62^0,2$	192	2,133
$508^{mm},0$	$66^0,0$	227	2,411.

Bei den Zahlen der dritten Reihe ist diejenige Wärmemenge gleich 1 gesetzt, welche die Nadel des Galvanometers um 1^0 aus ihrer Ruhelage

ablenkt; die Zahlen der letzten Reihe geben die absorbirte Wärmemenge auf jene als Einheit bezogen, welche bei der geringsten Spannung in der Röhre absorbirt wird. Diese letzte Zahlenreihe zeigt deutlich, wie die ersten in die Röhre eintretenden Gasmengen weitaus den grössten Theil der Wärme zurückhalten, und wie bei zunehmender Dichte die Absorption nur wenig mehr zunimmt. Aehnliche Zahlen ergaben sich bei andern Gasen. Das Gesetz, nach welchem sich die Absorption mit zunehmender Gasdichte ändert, lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten, da Tyndall es versäumt hat, die Menge der absorbirten Wärme in Bruchtheilen der gesammten in die Röhre eintretenden Wärmemenge anzugeben. Es ist aber wahrscheinlich, dass die absorbirte Wärmemenge von der Dichte des Gases in ähnlicher Weise abhängt, wie die Menge des absorbirten Lichtes von der Dicke der durchstrahlten Körperschicht, dass also die absorbirte Wärmemenge in geometrischem Verhältnisse wachse, wenn die Dichte des Gases in arithmetischem Verhältnisse zunimmt. Es ergibt sich das auch aus den Versuchen Tyndall's, nach welchen bei sehr kleiner Dichte des Gases die absorbirte Wärmemenge der Dichte des Gases proportional gesetzt werden kann. Ist nämlich die von der Dichte 1 absorbirte Wärmemenge gegen die das Gas durchdringende Wärmemenge sehr klein, so ist der Bruch, mit welchem die letztere multiplicirt werden muss, um die nicht absorbirte Wärmemenge zu erhalten, so nahe der Einheit gleich, dass wir, so lange n eine nicht grosse Zahl ist, für $W(1-a)^n$ setzen dürfen $W(1-na)$, wenn wir mit W die in das Gas eindringende und mit a die im Gase von der Dichte 1 absorbirte Wärmemenge bezeichnen. So beobachtete Tyndall, als er in die Messingröhre, welche einen Cubikinhalt von 3572 Cubikcentimeter hatte, ein Drittel Cubikcentimeter ölbildendes Gas einliess, eine Ablenkung der durch den Compensationswürfel vorher auf 0 gehaltenen Galvanometernadel von $2^0{,}2$. Bei wiederholtem Einlassen derselben Gasmenge nahm die absorbirte Wärmemenge der zugelassenen Gasmenge proportional zu, bis etwa 4,5 Cubikcentimeter des Gases eingetreten waren; von da ab nahm die absorbirte Wärmemenge langsamer zu. Aehnliches zeigte sich bei andern Gasen und Dämpfen, in der Art, dass je stärker die Dämpfe überhaupt absorbirten, um so eher die Proportionalität zwischen Absorption und Gasdichte aufhörte.

In ähnlicher Weise wie mit der Dichte des Gases nimmt auch die absorbirte Wärmemenge mit der Dicke der durchstrahlten Schicht zu; für die festen Körper haben wir aus den Versuchen von Jamin und Masson geschlossen, dass die durch eine Schicht von der Dicke d hindurchstrahlende Wärmemenge gegeben ist durch $W.a^d$, wenn W die auf der Vorderfläche des Körpers auftreffende Wärmemenge ist, und $W.a$ die aus der Schicht von der Dicke 1 austretende Menge bedeutet. Bei nach der Tyndall'schen Methode angestellten Versuchen wird man das Gesetz für Gase nur annähernd bestätigt finden können, da die von Magnus nachgewiesene Reflexion von den Röhrenwänden dasselbe stören muss. Mit einer Verlängerung der Gasschicht muss auch die Röhrenwand verlängert werden, und damit die Menge der von derselben reflectirten Wärme zunehmen. Die Intensität der durchgelassenen Wärme muss deshalb etwas langsamer abnehmen, als jenes Gesetz verlangt. Denselben Einfluss muss es haben, dass man die Untersuchung nicht mit ganz homogener Wärme führen kann, dass also die

Zusammensetzung der die spätern Schichten des Gases treffenden Wärme eine andere ist als die der in die erste Schicht eintretenden. Es zeigt sich das auch an den Versuchen Tyndall's [1]) bestätigt. Um die Dicke der Gasschicht zu variiren, wurde ein hohler Cylinder an dem einen Ende mit einer Steinsalzplatte verschlossen; in demselben konnte ein anderer hohler Cylinder verschoben werden, welcher an derselben Seite wie der erste mit einer Steinsalzplatte verschlossen war. Der Raum zwischen den beiden Steinsalzplatten wurde mit dem betreffenden Gase gefüllt. Folgende Reihen wurden mit ölbildendem Gas und Dampf von Schwefeläther erhalten; die dritte Columne jeder der beiden Tabellen enthält den aus jeder Beobachtung abgeleiteten Werth von a, wobei als Einheit der Dicke eine Schicht von $0^{mm},25$ vorausgesetzt ist. Die Werthe von a ergeben sich, wenn D in Procenten der eintretenden Wärme die Wärmemenge bedeutet, welche durch eine Schicht von der Dicke d hindurchgegangen ist, aus der Gleichung

$$\log a = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{D}{100}.$$

Oelbildendes Gas.

Dicke der Gasschicht d	Durchgelassene Wärmemenge D	Aus D sich ergebender Werth für a
$0^{mm},254$	98,20	0,9820
$0^{mm},508$	96,92	0,9844
$1^{mm},270$	94,63	0,9890
$2^{mm},540$	90,86	0,9904
$12^{mm},700$	76,70	0,9947
$25^{mm},40$	73,67	0,9969
$50^{mm},80$	67,20	0,9980.

Schwefelätherdampf.

$1^{mm},27$	97,93	0,9958
$2^{mm},54$	95,40	0,9953
$5^{mm},08$	91,30	0,9954
$10^{mm},16$	85,70	0,9961
$20^{mm},32$	79,00	0,9970
$38^{mm},10$	65,40	0,9971
$50^{mm},80$	64,90	0,9978.

In beiden Reihen nimmt unsern vorigen Bemerkungen entsprechend der Werth von a zu, in der zweiten jedoch für die ersten vier Beobachtungen so wenig, dass man ihn für diese als constant ansehen kann, ebenso ist er für die drei letzten Beobachtungen fast derselbe.

In Betreff der Diathermanität der verschiedenen Gase stimmen die von Tyndall erhaltenen Resultate im Allgemeinen mit denen von Magnus wohl

1) *Tyndall*, Philos. Transactions of London royal society for 1864. p. 201.

überein, wie folgende Zusammenstellung einer Anzahl der von Tyndall untersuchten Gase und Dämpfe zeigt. Die Gase und Dämpfe sind dabei unter dem Druck einer Atmosphäre vorausgesetzt; die die Stärke der Absorption messenden Zahlen sind aus der Ablenkung der vorher auf 0^0 gehaltenen Galvanometernadel abgeleitet, welche erhalten wurde, wenn die Röhre, durch welche die Wärme zur Thermosäule strahlte, mit den verschiedenen Gasen gefüllt wurde.

Namen der Gase	Absorption	Namen der Gase	Absorption
Luft	1	Kohlensäure	90
Sauerstoff	1	Stickoxydul	355
Stickstoff	1	Schwefelwasserstoff	390
Wasserstoff	1	Grubengas	403
Clor	39	Schweflige Säure	710
Chlorwasserstoff	62	Oelbildendes Gas	970
Kohlenoxyd	90	Ammoniak	1195

Die Zahlen in dieser Tabelle haben nur eine relative Bedeutung, da der Einfluss der Röhrenwände bei dieser Versuchsanordnung nicht zu eliminiren ist. Von welchem Einfluss dieselben sind, geht besonders aus den von Tyndall erhaltenen Resultaten mit feuchter Luft hervor. Während nämlich nach den Versuchen von Magnus feuchte Luft die Wärme nicht merklich stärker absorbirt als trockne, fand Tyndall, dass feuchte Luft für die dunkle Wärme sehr viel weniger diatherman ist. Der Grund dieser Differenz in den beiderseitigen Resultaten hat nach langen Discussionen zwischen den beiden Physikern [1]) Magnus schliesslich in der von ihm sogenannten Vaporhäsion der Röhrenwände [2]) nachgewiesen. Wird in eine im Innern polirte Messingröhre feuchte Luft eingeleitet, so schlägt sich immer an den Wänden, auch wenn die Luft längst nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, Wasser nieder in Form von wenn auch nur mikroskopischen Tröpfchen. In Folge dessen wird die Reflexion der Wärme, welche, wie bei den Versuchen von Magnus erwähnt wurde, die Menge der durch eine Röhre zur Thermosäule strahlenden Wärme so beträchtlich vergrössert, vermindert, und deshalb strahlt durch eine Röhre, welche feuchte Luft enthält, beträchtlich weniger Wärme als durch eine solche mit trockner Luft. Dass dies im Wesentlichen der Grund der scheinbar nach den Versuchen von Tyndall stattfindenden viel stärkern Absorption der feuchten Luft ist, ergibt sich direkt aus der Beobachtung, dass durch eine sehr stark mit Russ geschwärzte Röhre, oder durch eine mit baumwollnem Sammt ausgefütterte Röhre, oder durch eine Röhre von Pappe eher mehr Wärme zur Säule gelangte, wenn sie mit feuchter Luft gefüllt wurde, als wenn sie mit trockner gefüllt war. Denn die Kohlentheilchen einer stark berussten Röhre, oder die Spitzen des die Röhre aus-

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXIV. Monatsschr. d. Berl. Akad. 1862. p. 569. Poggend. Ann. Bd. CXVIII, CXXI, CXXVII, CXXX. *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXIV. Philosophical Magazin. IV. Series. vol. XXII, XXIII, XXV, XXVI, XXXII.

2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXXX.

kleidenden Baumwollsammts wirken schon für sich so störend auf die Reflexion der Wärme an der Röhrenwand, dass die kleinen sich darauf absetzenden Wassertröpfchen die Störung der Reflexion nicht merklich vergrössern können. Ausserdem wird aber die Wand solcher Röhren, wie Magnus direkt nachwies, durch das niederschlagende Wasser erwärmt, und diese Erwärmung der Röhre reicht hin, um die Störung der Reflexion mehr wie auszugleichen. Stellt man vor eine Thermosäule einfach eine derartige Röhre auf, ohne dass man durch dieselbe Wärme zur Thermosäule strahlen lässt, so bringt allein schon das Einblasen feuchter Luft eine Ablenkung des Galvanometers hervor, welche von der Erwärmung der Röhrenwand herrührt.

Ausser den vorhin angeführten Gasen hat Tyndall auch eine Anzahl Dämpfe auf ihre Diathermansie untersucht und sie später mit derjenigen der Flüssigkeiten verglichen[1]). Folgende Tabelle gibt in Procenten der in die Dämpfe oder Flüssigkeiten eintretenden Wärme die Menge der absorbirten Wärme an, wenn als Wärmequelle eine glühende Platinspirale angewandt wurde.

Name der Substanzen	Absorption in der Flüssigkeit Dicke d. Schicht 1,016 Mm.	Absorption in den Dämpfen bei 12,7 Mm. Spannung
Schwefelkohlenstoff	8,4	4,7
Chloroform	25,0	6,5
Jodmethyl	46,5	9,6
Jodäthyl	50,7	17,7
Benzol	55,7	20,6
Amylen	65,2	27,5
Aethyläther	73,5	31,9
Essigsaures Aethyl	74,0	34,6
Ameisensaures Aethyl	76,3	31,4
Aethylalkohol	78,6	28,1.
Wasser	86,1	

Im Allgemeinen entspricht also einer stärker absorbirenden Flüssigkeit auch ein stärker absorbirender Dampf, ohne dass jedoch die Absorption in den Dämpfen jener in der Flüssigkeit proportional zu setzen wäre, ja in einzelnen Fällen entspricht einer stärker absorbirenden Flüssigkeit ein weniger stark absorbirender Dampf. Bei den Dämpfen spielt jedenfalls die Vaporhäsion eine starke Rolle, welche die Zahlen der letzten Reihe einigermaassen unsicher macht, so dass sie zu weitern Schlüssen wenig geeignet sind. Für die Alkoholdämpfe hat Magnus[2]) die ausserordentliche Stärke der Vaporhäsion direkt nachgewiesen, so dass die Zahl 28,1 für diese wahrscheinlich beträchtlich zu gross ist.

---

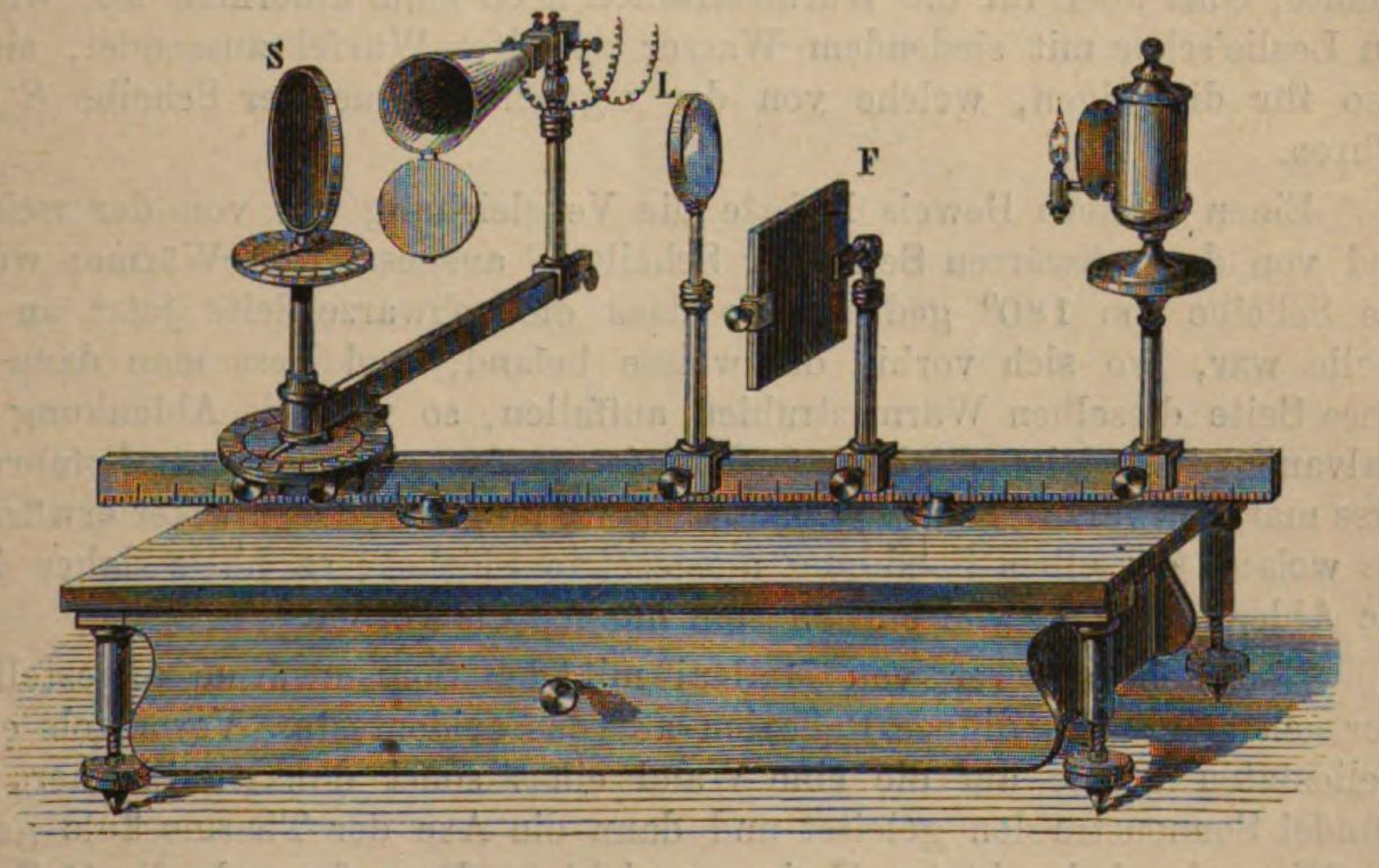
1) *Tyndall*, Philos. Transact. for 1864.
2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXXX.

§. 22.

Diffuse Reflexion der Wärmestrahlen. Wenn ein Bündel Lichtstrahlen auf einen Körper fällt, wird es zum Theil regelmässig reflectirt; ein Theil dringt in den Körper ein, und von diesem tritt eine gewisse Menge durch den Körper hindurch, während das Uebrige im Innern des Körpers festgehalten wird. Ein dritter Theil des den Körper treffenden Lichtes wird diffus zurückgeworfen, er bedingt, dass wir den Körper in seiner eigenthümlichen Form und Farbe sehen. Dass die Wärmestrahlen, wenn sie einen Körper treffen, zunächst ebenfalls in reflectirte und gebrochene zerlegt werden, dass die gebrochenen zum Theil in dem Körper zurückbleiben, zum Theil hindurchdringen, haben die vorigen Paragraphen gezeigt; es fragt sich nun, ob jener dritte Antheil bei der Wärme wie bei dem Lichte sich zeigt, nämlich die unregelmässig oder diffus reflectirte Wärme.

Zur Untersuchung dieser Frage verfuhr Melloni folgendermaassen[1]); eine Scheibe von Nussbaumholz, 15 bis 20^{cm} im Durchmesser, wurde auf der einen Seite durch Bleiweiss matt weiss gefärbt, auf der andern durch Berussung mit einem schwarzen sammetartigen Ueberzug versehen und senkrecht auf einem um seine senkrechte Axe drehbaren Gestell befestigt (*S* Fig. 42). An derselben Axe war wie bei den Versuchen über die regel-

Fig. 42.



mässige Reflexion und Brechung ein Messinglineal befestigt, welches um dieselbe senkrechte Axe drehbar war, und welches die Thermosäule trug. Die Thermosäule war bei diesen Versuchen so gestellt, dass die konische Erweiterung des Rohres der Scheibe *S* zugewandt war; dadurch wurde eine grössere Menge Strahlen der Thermosäule zugeführt, nämlich alle, welche in das konische Rohr durch die weite Oeffnung eintreten. Richtet man nun die Oeffnung des an der Thermosäule befindlichen Rohres gegen

1) *Melloni,* Ann de chim. et de phys. T. LXXV. Poggend. Ann. Bd. LII.

die mit Bleiweis bedeckte Seite der Platte S und lässt dann nach Beiseitelegung des Schirmes F die durch eine Steinsalzlinse L in ein schwach divergirendes Strahlenbündel verwandelten Strahlen einer Wärmequelle auf dieselbe Seite der Scheibe S fallen, so erhält man sofort eine Ablenkung der Galvanometernadel, unter welchem Winkel auch die Normale der Scheibe S gegen die Säulenaxe geneigt ist.

Dass diese Erwärmung der Thermosäule in der That von Strahlen herrührt, welche die Scheibenfläche diffus zurückgeworfen hat, nicht von solchen, welche die Scheibe in Folge etwaiger aus der Bestrahlung von der Lampe herrührender Erwärmung aussendet, dafür hat Melloni mehrere Beweise beigebracht.

Zunächst spricht dagegen, dass die Erwärmung der Thermosäule momentan eintritt, sobald der Schirm F bei Seite gelegt ist, während eine Erwärmung der Scheibe S so weit, dass sie eine merkliche Strahlung erzeugt, jedenfalls einige Zeit in Anspruch nehmen würde.

Ferner zeigte Melloni, dass die Ablenkung der Galvanometernadel nur wenig geschwächt wurde, wenn er zwischen die Thermosäule und die Scheibe S eine Glasplatte einschaltete. Wäre die Wirkung auf die Thermosäule Folge von Strahlen gewesen, welche die Scheibe durch eigene Erwärmung ausgesandt hätte, so hätte sich eine merkliche Schwächung zeigen müssen, da die Platte jedenfalls nur dunkle Wärme aussenden konnte, Glas aber für die Wärmestrahlen noch ganz atherman ist, welche ein Leslie'scher mit siedendem Wasser gefüllter Würfel aussendet, sicher also für diejenigen, welche von der eigenen Wärme der Scheibe S herrühren.

Einen weitern Beweis lieferte die Vergleichung der von der weissen und von der schwarzen Seite der Scheibe S ausgesandten Wärme; wurde die Scheibe um 180^0 gedreht, so dass die schwarze Seite jetzt an der Stelle war, wo sich vorhin die weisse befand, und liess man dann auf diese Seite dieselben Wärmestrahlen auffallen, so war die Ablenkung der Galvanometernadel fast gleich 0. Nun ist es aber eine bekannte Erfahrung, dass matt schwarze Flächen sich durch Strahlung sehr viel stärker erwärmen als weisse, derselben Strahlung ausgesetzte Flächen; es hätte daher jetzt die Ablenkung sehr viel stärker sein müssen als vorher.

Noch ein anderer von Melloni mit der Sonnenwärme angestelllter Versuch zeigte die diffuse Reflexion auf das evidenteste. Vermittels eines Heliostaten wurde auf die eine Wand eines sonst dunklen Zimmers ein Bündel Sonnenstrahlen geleitet und dann die Axe der Thermosäule gegen die Mitte des beleuchteten Kreises gerichtet. Darauf wurde die Oeffnung im Fensterladen sorgfältig verschlossen und gewartet, bis die Nadel des Galvanometers sich auf 0 einstellte. Wenn dann wieder die Oeffnung im Fensterladen geöffnet, und die Mauer bestrahlt wird, so wird die Nadel sofort abgelenkt und kommt nach kurzer Zeit in einer abgelenkten Stelle zur Ruhe. Die Nadel ändert ihre Stellung nicht, wenn man die Thermosäule verschiebt, aber dafür sorgt, dass die Entfernung von der Wand und die Neigung der Axe der Säule gegen die Normale der Wand immer dieselbe bleibt. So wie aber die Oeffnung im Fensterladen wieder geschlossen wird, kehrt die Nadel sofort wieder zum Nullpunkte zurück, zum Be-

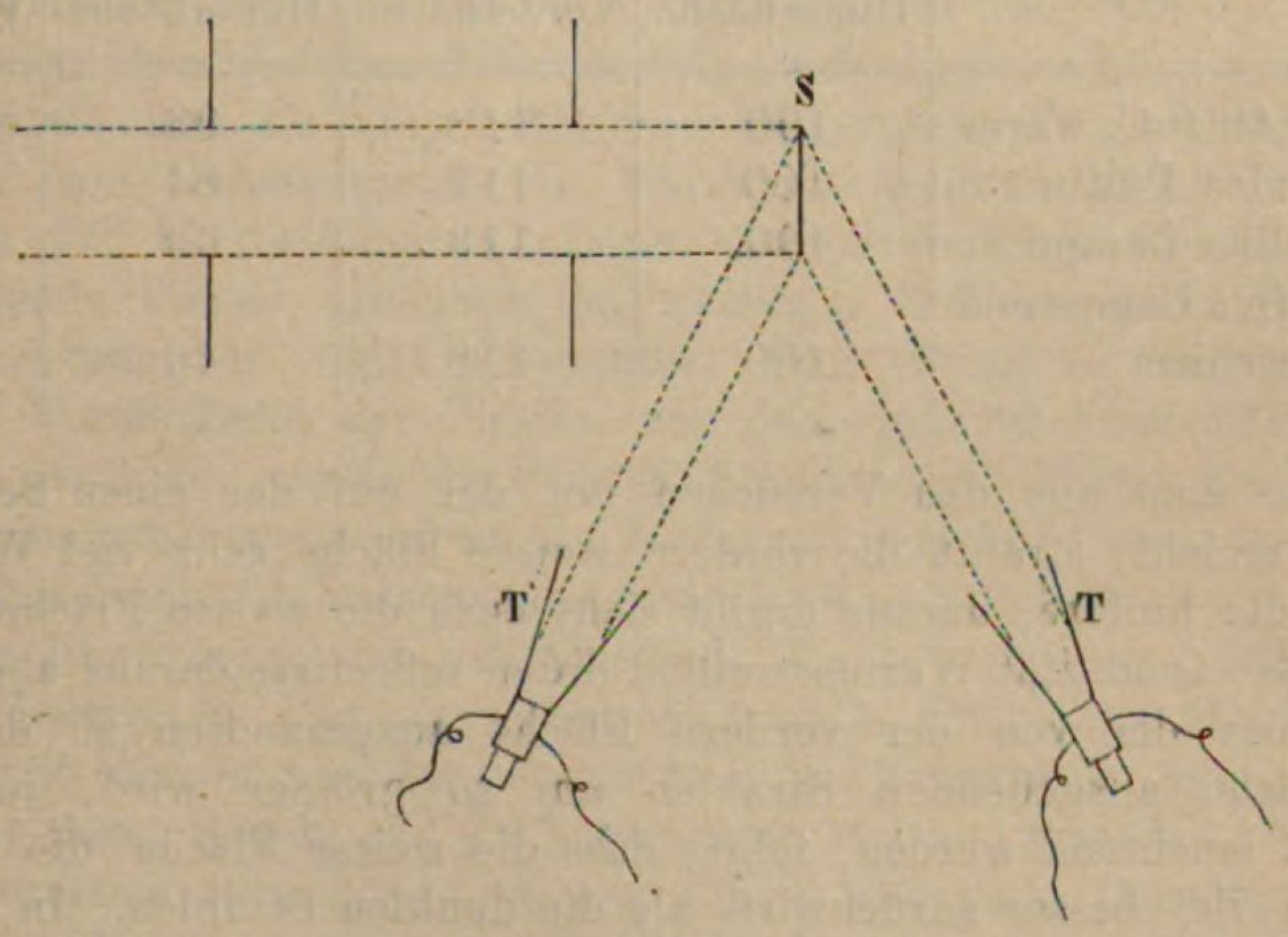
weise, dass die Mauer während des Versuches nicht bemerkbar erwärmt worden ist.

Aus allem dem folgt, dass in der That von den Körpern, wenn sie von Wärmestrahlung getroffen werden, Wärme unregelmässig zurückgeworfen wird, gerade wie die vom Licht getroffenen Körper Licht zurückwerfen.

Werden die Körper beleuchtet, so zeigt sich in Betreff der diffusen Reflexion ein sehr verschiedenes Verhalten, einige werfen viel, andere wenig Licht zurück, erstere Körper erscheinen weiss, letztere schwarz, wieder andere werfen verschieden gefärbtes Licht in verschiedenem Maasse zurück; das von ihnen durch diffuse Reflexion ausgehende Licht ist daher anders zusammengesetzt, anders gefärbt als das sie treffende Licht.

Dass dieses auch für diffuse Reflexion der Wärmestrahlen gilt, hat Melloni durch einen äusserst sinnreichen Versuch bewiesen. Er fertigte zwei ganz gleiche Scheiben aus dünner Pappe und bedeckte die eine der beiden Scheiben auf beiden Seiten mit einer gleichmässig schwarzen Russschicht. Die andere wurde auf der einen Seite mit einem Ueberzuge von Bleiweiss, auf der andern mit einem aus Russ, wie die erste Scheibe überzogen. Die Scheiben wurden dann eine nach der andern, zunächst die schwarze den Strahlen einer Wärmequelle ausgesetzt, so dass sie in *S* (Fig. 43) normal von denselben getroffen wurde, und im Uebrigen der Apparat so eingerichtet, wie es Fig. 42 dargestellt ist.

Fig. 43.



Die Scheibe erwärmt sich dann und nimmt bald eine constante Temperatur an. Nun wurde die Thermosäule zunächst in die Lage *T* (Fig. 43) gebracht, so dass die in der schiefen Richtung von der hintern Fläche der Scheibe ausgehenden Strahlen die Säule trafen, und die Entfernung der Säule von der Scheibe so geregelt, dass die Ablenkung der Galvanometernadel eine ganz bestimmte, etwa 12^0 war. Darauf wurde die Schiene mit der Thermosäule in die Lage *T'* (Fig. 43) gedreht, so dass die unter demselben Winkel von der vordern Fläche ausgehenden Strahlen jetzt die

Thermosäule trafen. Die Strahlung von der vordern Fläche ist nun eine doppelte, sie besteht erstens aus den in Folge der Erwärmung der Scheibe von ihr ausgehenden und zweitens aus den diffus von der vordern Fläche derselben zurückgeworfenen Strahlen. Die Ablenkung der Nadel wird daher in dieser Stellung grösser sein und zwar um so grösser, je mehr Strahlen von der Vorderfläche durch diffuse Reflexion zurückgeworfen werden.

Melloni untersuchte die Strahlung von vier Wärmequellen, und zwar so, dass er zunächst die ganz geschwärzte Scheibe anwandte und dann die an der einen Seite weisse; letztere wurde dann so gestellt, dass die weisse Seite die vordere war. Die Neigung der Axe der Thermosäule gegen die Scheibe war bei allen Versuchen dieselbe und in der für jede Wärmequelle angestellten Versuchsreihe der Abstand der Thermosäule von der Scheibe so geregelt, dass die von der Hinterfläche der ganz schwarzen Scheibe ausgehende Strahlung eine Ablenkung von circa 12^0 hervorbrachte; die dadurch angezeigte Intensität der Wärmestrahlen wurde mit 100 bezeichnet, und mit dieser in jeder Reihe die übrigen Strahlungen verglichen.

Die von Melloni erhaltenen Resultate sind folgende:

Wärmequelle	Intensität der Strahlen, welche ausgesandt wurden von der			
	schwarzen Hinterfläche	schwarzen Vorderfläche	schwarzen Hinterfläche	weissen Vorderfläche
Metall 400^0 C. warm	100	118	93	123
Glühendes Platin	100	117	84	152
Locatelli's Lampe	100	119	69	181
Locatelli's Lampe mit Glasschirm	100	118	46	250

Wie man aus den Versuchen mit der auf der einen Seite weissen Scheibe ersieht, strahlt die vordere weisse Fläche sehr viel Wärme mehr aus als die hintere, daraus ergibt sich, dass die weisse Fläche eine ziemlich grosse Quantität Wärmestrahlen diffus reflectirt; daraus aber, dass das Verhältniss der von der vordern Fläche ausgesandten zu den von der Hinterfläche ausgehenden Strahlen um so grösser wird, je mehr die Strahlen leuchtend werden, folgt, dass die weisse Fläche die leuchtenden Strahlen viel besser zurückwirft als die dunklen Strahlen. In dem letzten Falle, wo die Scheibe fast nur leuchtende Strahlen erhält, sendet die Vorderfläche fünfmal so viel Strahlen aus als die Hinterfläche, in dem ersten Falle, wo nur dunkle Strahlen die Scheibe treffen, sendet die Vorderfläche nur 1,4 mal so viel Strahlen aus als die Hinterfläche.

Die Versuche mit der ganz schwarzen Scheibe geben kein so entschiedenes Resultat, sie zeigen aber jedenfalls, dass wenn eine berusste Fläche Strahlen diffus reflectirt, dass sie dann alle Strahlenarten gleichmässig zurückwirft. Ob indess eine Diffusion hier stattfindet, lässt sich nicht ganz sicher behaupten, da es wohl sicher ist, dass die vordere Fläche

der Scheibe eine höhere Temperatur hat als die hintere Fläche. Denn die hintere Fläche wird nur durch die von der vordern Fläche aufgenommene Wärme erwärmt, und das Temperaturgleichgewicht wird dann hergestellt sein, wenn die von der hintern Fläche durch Strahlung und Berührung mit der umgebenden Luft abgegebene Wärmemenge gleich ist der derselben durch Leitung zugeführten Wärme. Es ist daher möglich, wenn auch bei der geringen Dicke der Scheibe nicht wahrscheinlich, dass die stärkere Strahlung von der Vorderfläche nur Folge der dort vorhandenen höhern Temperatur ist. Dann würde Russ überhaupt keine Wärme diffus reflectiren. Wahrscheinlich richtiger wird man indess aus dieser Beobachtung schliessen, dass Russ nur wenig, dann aber alle Wärme gleichmässig zurückwirft, dass er sich gegen die Wärme ebenso verhält wie gegen das Licht.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen über die Diffusion der Wärmestrahlen hat Knoblauch[1]) angestellt. Das von ihm angewandte Mittel, um zu untersuchen, ob bei der diffusen Reflexion die verschiedenen Wärmearten verschieden reflectirt werden, war die Beobachtung, ob die strahlende Wärme dieselben diathermanen Medien in ungleichem Verhältnisse durchdringt, je nachdem sie unreflectirt, oder von verschiedenen Körpern diffus reflectirt ist. Dabei wurde folgendermaassen verfahren. Zunächst wurde z. B. von einer Argand'schen Lampe durch direkte Bestrahlung an dem Galvanometer der Thermosäule eine Ablenkung von 25^0 bewirkt und dann beobachtet, wie weit die Nadel zurückging, wenn zwischen die Wärmequelle und die Thermosäule verschiedene Platten gebracht wurden. So erhielt man den Bruchtheil der von der Lampe ausgehenden Wärmemenge, welche die diathermanen Platten zu durchsetzen vermochte. Darauf liess man die Strahlen der Lampe von verschiedenen Flächen diffus reflectiren und stellte dann die Thermosäule so, dass die diffus unter einer bestimmten Neigung reflectirten Strahlen an dem Galvanometer der Thermosäule ganz ebenso eine Ablenkung von 25^0 hervorbrachten. Dann wurden zwischen die Säule und die reflectirende Fläche dieselben diathermanen Substanzen eingeschaltet und der Rückgang der Nadel beobachtet. Man erhielt so den Bruchtheil der auf die Vorderfläche der Platten von dem reflectirenden Körper her auffallenden Strahlen, welche die Platten durchsetzten. Waren die Strahlen in ihrer Zusammensetzung durch die Reflexion geändert, so musste jetzt die durchgehende Strahlenmenge eine andere sein als vorher.

Um die Erwärmung des reflectirenden Körpers zu vermeiden und so ganz unzweideutige Resultate zu erhalten, wandte Knoblauch Metallwürfel an, welche mit Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllt waren, und bedeckte deren Seiten mit den Substanzen, welche er auf ihr Diffusionsvermögen untersuchen wollte, also mit Russ, Bleiweiss, Carmin, Papier, Seide u. s. w. Die Versuche von Knoblauch haben nun ergeben, dass die Körper im Allgemeinen die verschiedenen Wärmearten sehr verschieden reflectiren, dass sie also in Bezug auf die Wärme ebenso mannigfach gefärbt sind wie gegen das Licht. Wie es aber in optischer Beziehung sehr viele Körper gibt, welche gleich gefärbt sind, so gibt es auch deren, welche gegen die Wärme gleich gefärbt sind. Optisch gleiche Farbe ist aber kein Kennzeichen für gleiche Wärmefärbung. So sind eine grosse Zahl von Metallen

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXI, CI, CIX.

in Bezug auf die Wärme ganz gleich und zwar weiss gefärbt, da sie alle Wärmestrahlen gleich stark diffundiren. Dahin gehören Platin, Eisen, Zinn, Zink, Blei. Andere Metalle haben eine schwache Wärmefärbung, indem gewisse bei Knoblauch's Versuchen durch ein gelbes Glas gehende Wärmestrahlen stärker diffundirt werden als die übrigen Strahlen, es sind Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Messing; trotz ihrer optisch so verschiedenen Färbung sind aber diese Metalle thermisch gleich gefärbt[1]). Vollkommen schwarze, das heisst solche Körper, welche gar keine Wärme diffus reflectiren, gibt es nicht; am nächsten kommen denselben Russ und Thierkohle, welche alle Wärmearten sehr schwach und zwar gleich schwach diffus zurückwerfen.

§. 23.

Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme. Die in dem Bisherigen mitgetheilten Untersuchungen über die strahlende Wärme zeigen in dem Verhalten der Wärmestrahlen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Lichtstrahlen, dass man dadurch nothwendiger Weise auf die Annahme geführt wird, dass die strahlende Wärme wie das Licht eine Wellenbewegung des den Raum erfüllenden Aethers sei. Wenn diese Hypothese richtig ist, so muss sich bei den Wärmestrahlen auch jene Reihe von Erscheinungen zeigen, welche die Annahme der Wellenbewegung beim Licht erforderte, und welche der Versuch bei dem Lichte in ausgezeichneter Weise zeigte; die Wärme muss Interferenzen zeigen, das heisst es muss Fälle geben, wo Wärmestrahlen, welche vereinzelt Wärmewirkungen hervorbringen, nach ihrem Zusammentritt es nicht mehr thun; und die Wärmestrahlen müssen unter denselben Umständen wie das Licht gebeugt werden. Beides, sowohl die Interferenz als die Beugung der Wärme, ist experimentell nachgewiesen worden.

Die Ersten, welche die Interferenz der Wärme bei einem dem Fresnel'schen Spiegelversuche analogen Versuche entschieden nachwiesen, waren Fizeau und Foucault[2]). Das von ihnen zu diesen Versuchen angewandte Thermoskop war ein Weingeistthermometer, dessen kugelförmiges Gefäss einen Durchmesser von nur $1^{mm},1$ besass, dessen Röhre aber so fein war, dass trotzdem der Centesimalgrad eine Länge von 8^{mm} besass. Dasselbe wurde mit einem Mikroskop beobachtet, welches an Stelle des Fadenkreuzes eine auf Glas geätzte Theilung in 0,1 Millimeter besass, an welcher man die Bewegung des Weingeistfadens im Thermometer beobachtete. Da man nun eine Bewegung des Weingeistfadens noch deutlich beobachten konnte, welche nur den fünften Theil des Abstandes zweier Theilstriche der Theilung betrug, so war man im Stande, Temperaturänderungen wahrzunehmen, welche nur $^1/_{400}$ Grad entsprachen. Das Thermometer war n eine genau verschlossene Hülle eingesetzt, um es gegen Luftzug und Temperaturänderungen zu schützen; die dem Versuche unterworfenen Strahlen traten in diese Hülle und auf das Gefäss des Thermometers durch Oeffnungen, welche mit mehreren Glasplatten verschlossen waren. Eine beson-

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CI. p. 187.
2) *Fizeau* und *Foucault*, Comptes Rendus XXV. Poggend. Ann. Bd. LXXIII.

dere Vorkehrung erlaubte, sich über die Lage des Thermometers inmitten der Lichtinterferenzstreifen zu versichern.

Die Beobachtungen wurden immer doppelt angestellt, zuerst, wenn die Strahlen nicht auf das Thermometer fielen, dann wenn das Gefäss von denselben getroffen wurde; die Differenz beider gab die Temperaturerhöhung in Folge der Strahlung. Der Einfluss der Hülle war vorher festgestellt.

Fizeau und Foucault erzeugten nun mit zwei geneigten Spiegeln die Interferenzstreifen und machten sie durch sehr geringe Neigung der Spiegel so breit, dass das Gefäss des Thermometers nur ein Viertel des mittlern hellen Streifens einnahm; es zeigte sich deutlich, dass die Temperatur in dem mittlern hellen Streifen eine höhere war als in den an seinen beiden Seiten liegenden schwarzen Streifen. Bei einer Beobachtung zeigte das Thermometer in dem mittlern hellen Streifen eine Temperaturerhöhung von 35,9 (in $^1/_{400}$ Grad ausgedrückt), während in den beiden seitlichen schwarzen Streifen die Temperaturerhöhung nur 20 betrug.

Knoblauch[1]) wies die Interferenz der Wärme nach durch Anwendung eines Interferenzprismas, wie es im 2. Bande pag. 359 beschrieben wurde. Dasselbe besteht aus einem sehr stumpfwinkeligen Glasprisma; durch die dem stumpfen Winkel desselben gegenüberliegende Seite lässt man in dasselbe ein schmales Lichtbündel eintreten, so dass ein durch die stumpfe Kante senkrecht zur gegenüberliegenden Seite geführter Schnitt das Lichtbündel halbirt. Die beiden Hälften desselben werden dann in dem Prisma nach entgegengesetzter Richtung abgelenkt, so dass aus demselben zwei schwach convergirende Bündel austreten, welche ebenso interferiren, wie die von den beiden Theilen des Interferenzspiegels reflectirten Strahlen. Wurde nun mit Sonnenstrahlen und einer Cylinderlinse die Interferenzerscheinung dargestellt, und durch dieselbe eine lineare Thermosäule, das heisst eine solche, an der die wirksamen Löthstellen sämmtlich in einen sehr schmalen Streifen gruppirt waren, der dann den Interferenzstreifen parallel gestellt wurde, hindurchgeführt, so zeigten sich sehr viel stärkere Ablenkungen der Magnetnadel, wenn die Thermosäule sich in einem hellen Streifen, als wenn sie sich in einem dunklen Streifen befand. In dem mittlern hellen Streifen beobachtete Knoblauch eine Ablenkung von $1^0,2$, in den dunklen daneben nur $0^0,25$.

Sehr viel deutlicher und bequemer lässt sich die Interferenz der strahlenden Wärme zugleich mit der Beugung derselben beobachten. Die Beugung der Wärme jedoch ohne Interferenz wurde zuerst von Knoblauch beobachtet[2]). Er liess zu dem Ende die durch einen Heliostaten stets in derselben Richtung erhaltenen Sonnenstrahlen durch einen verticalen von zwei geschärften Stahlschneiden gebildeten $3^{cm},2$ langen Spalt hindurchgehen, der mittels einer Mikrometerschraube beliebig erweitert oder verengert werden konnte. Parallel der Spaltebene konnte eine lineare Thermosäule in horizontaler Richtung mit einer Mikrometerschraube durch das hinter dem Spalte sich ausdehnende Strahlenbündel hindurchgeführt werden. Die Breite des Strahlenbündels in verschiedenen Abständen von der Spaltöffnung wurde nun da-

---

1) *Knoblauch*, Monatsberichte der Berliner Akademie, August 1859.
2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

durch bestimmt, dass die Thermosäule zunächst in der einen Richtung durch das Strahlenbündel hindurchgeführt und der Punkt bemerkt wurde, an welchem die Galvanometernadel zuerst abgelenkt wurde; dann wurde die Thermosäule in entgegengesetzter Richtung durch das Strahlenbündel geführt und wieder der Punkt bemerkt, in welchem die Bewegung der Galvanometernadel begann. Der Abstand beider Punkte gab die Breite des Strahlenbündels.

Bei diesen und vielfach geänderten Versuchen zeigte sich nun stets, dass das Wärmebündel breiter war, als es vermöge der geradlinigen Ausbreitung hätte sein sollen, dass also eine Beugung der Wärme stattfand. Die Verbreiterung des Strahlenbündels war überdies in Uebereinstimmung mit den in der Optik erkannten Gesetzen der Beugung um so grösser, je schmaler der Spalt war.

Die Interferenz der Wärmestrahlen bei der Beugung durch den Rand eines einfachen Schirmes wurde von Fizeau und Foucault[1]) mit dem vorhin erwähnten Thermometer auf folgende Weise gezeigt. Das Thermometer wurde aus dem Schatten des Schirmes allmählich gegen den hellen Raum neben dem Schirme hinbewegt. Dasselbe fing an zu steigen, bevor es die geometrische Grenze des Schattens erreicht hatte; es steigt rascher, wenn es in die erste helle Franse eintritt und erreicht ein Maximum, wenn es sich am Rande dieser gegen die erste dunkle Franse hin befindet. Darauf fällt es stetig, je weiter es in den hellen Raum eindringt, wo es bald stationär wird, wenn es ausserhalb der durch die Beugung entstandenen Streifen sich befindet. Es ist also in dem ersten hellen Streifen auch ein Wärmemaximum vorhanden, wo die Temperatur höher ist als dort, wohin die ungebeugten Strahlen gelangen.

Seebeck[2]) zeigte bald darauf, dass durch ein Gitter auch ein Wärmediffractionsspectrum erzeugt wird. Er stellte einen Beugungsapparat so auf, wie man es zur Beobachtung der Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen thut, indem er ein enges Gitter vor einem Fernrohr befestigte. Durch dasselbe liess er parallel der Fernrohraxe direkte Sonnenstrahlen hindurchtreten, und stellte dann das Ocular des Fernrohrs so, dass auf einem dahinter aufgestellten Schirme ein stark vergrössertes Beugungsbild erschien. Durch das Beugungsbild wurde dann die geschwärzte Kugel eines Leslie'schen Differentialthermometers hindurchgeführt, und die Temperaturerhöhung beobachtet, wenn die Kugel sich in der hellen Mitte, oder in den dunklen Feldern an deren beiden Seiten, oder in dem ersten Seitenspectrum befand. Bei einer Beobachtung zeigten sich z. B. folgende Verschiebungen der Flüssigkeitssäule in dem Leslie'schen Thermometer. Es betrug die Verschiebung, als sich die geschwärzte Kugel befand

in der weissen Mitte	17,07^{mm}
„ dem dunklen Felde links . .	1,35
„ „ ersten Spectrum „ . .	6,78
„ „ dunklen Felde rechts .	1,35
„ „ ersten Spectrum „ .	7,00.

1) *Fizeau* und *Foucault* a. a. O.
2) *Seebeck*, Poggend. Ann. Bd. LXXVII.

Weitere Maxima und Minima gelang es Seebeck wegen Ungunst der Witterung nicht zu beobachten.

Knoblauch[1]) gelang es, die Interferenzen bei der Beugung noch weiter nachzuweisen. Die von einem Heliostaten reflectirten, durch einen Spalt von 4—6^{mm} Breite in ein dunkles Zimmer eintretenden Sonnenstrahlen fielen in 2,3^{m} Abstand vom Fenster auf feine Glasgitter oder solche, die auf klaren Bergkrystallplatten eingeritzt waren. Hinter denselben befand sich eine achromatische Sammellinse. Durch die entstehenden Beugungsspectra wurde dann eine Thermosäule hindurchbewegt, deren vordere Oeffnung durch verschiebbare Flügel in einen schmalen Spalt verwandelt werden konnte. Stets zeigten sich dann an den hellen und dunklen Stellen des Beugungsbildes auch Maxima und Minima der Wärme. Bei einem Bergkrystallgitter z. B. betrug die Ablenkung des Galvanometer

in der weissen Mitte	2^0
„ dem ersten dunklen Streifen . .	0^0
„ „ „ Seitenspectrum . . .	$1^0,25$
„ „ zweiten dunklen Streifen .	0^0
„ „ „ Seitenspectrum . .	$0^0,87$.

Bei Anwendung eines Steinsalzgitters und einer Steinsalzlinse fand sich die Ablenkung in der Mitte gleich $17^0,25$, in dem ersten Seitenspectrum $3^0,5$, dazwischen fast gleich 0.

Die ganze Breite des Wärmebildes fand Knoblauch bei einem derartigen Versuche grösser als 600^{mm}, während die Breite des Strahlenbündels ohne Gitter nur 2^{mm},5 betrug.

§. 24.

Polarisation und Doppelbrechung der Wärme. Die Thatsache, dass die Wärmestrahlen Interferenzen zeigen, und dass sie gebeugt werden, beweist, dass die strahlende Wärme wie das Licht eine Wellenbewegung ist. Es fragt sich nun noch, ob wir in der strahlenden Wärme longitudinale Schwingungen vor uns haben, oder wie bei dem Lichte transversale Schwingungen. In der Optik lieferten uns die Polarisationserscheinungen den Beweis, dass das Licht aus transversalen Schwingungen bestände, die Frage über die Natur der Wärmeschwingungen fällt daher zusammen mit der Frage, ob die strahlende Wärme polarisirbar ist, oder nicht. Wir haben bei dem Lichte vorzugsweise drei Methoden kennen gelernt, um das Licht zu polarisiren, nämlich erstens doppelte Brechung, zweitens Reflexion von durchsichtigen Medien und drittens einfache Brechung. Alle drei Methoden sind von den verschiedenen Physikern zur Untersuchung angewandt, ob auch die strahlende Wärme der Polarisation fähig sei, und nach allen Methoden ist es gelungen die Wärmestrahlen zu polarisiren.

Die Polarisation der Wärme wurde zuerst von Bérard[2]) durch Reflexion

---

1) *Knoblauch*, Monatsberichte der Berl. Akademie, August 1859.

2) *Bérard*, Mémoires de la société d'Arcueil. T. III. Gilbert's Ann. Bd. XLVI.

von Glasspiegeln erhalten. Er stellte zu dem Ende zwei Polarisationsspiegel von unbelegtem Glase, wie zur Polarisation des Lichtes auf, und concentrirte zur Verstärkung der Wirkung der Wärmestrahlen die von dem zweiten Spiegel zurückgeworfenen Strahlen durch einen metallischen Hohlspiegel, in dessen Brennpunkt sich die geschwärzte Kugel eines Luftthermometers befand. Die Intensität der von dem zweiten Spiegel zurückgeworfenen Strahlen zeigte sich unzweifelhaft grösser, wenn die Reflexionsebenen beider Spiegel parallel, als wenn sie gekreuzt waren.

Spätere Versuche über die Polarisation der Wärme durch Reflexion gaben keine unzweideutigen Resultate, bis Knoblauch und De la Provostaye und Desains die vollkommenste Uebereinstimmung der Polarisationserscheinungen für Licht und Wärme durch einfache Reflexion zeigten. Wie wir in der Optik sahen, hängt die Menge des polarisirten Lichtes ab von dem Einfallswinkel; für einen gewissen Winkel ist sie ein Maximum, die Polarisation ist fast vollständig; wächst von da an der Einfallswinkel oder nimmt er ab, so ist das reflectirte Licht nur theilweise und um so weniger polarisirt, je mehr der Einfallswinkel von dem Polarisationswinkel verschieden ist.

Dass eben dasselbe für die strahlende Wärme gilt, hat Knoblauch[1]) gezeigt. Auf einen Heliostaten wurde ein in der Masse schwarz gefärbter Glasspiegel gelegt, und der Spiegel nach und nach unter verschiedenen Einfallswinkeln den Sonnenstrahlen dargeboten. Die von dem Glasspiegel reflectirten Strahlen traten dann durch ein Nicol'sches Prisma, welches um das durchtretende Strahlenbündel als Axe gedreht werden konnte, und trafen schliesslich auf eine quadratische Thermosäule. Es wurde dann zuerst die Ablenkung der Galvanometernadel beobachtet, wenn die Polarisationsebene des Nicols der Reflexionsebene des Spiegels parallel war, und dann, wenn die erstere zu letzterer senkrecht war. Erstere Ablenkung gab die Intensität der reflectirten Strahlen überhaupt, letztere die Intensität der unpolarisirt reflectirten Strahlen, die Differenz beider also die polarisirt reflectirten Strahlen. Das Verhältniss dieser letztern zur Intensität der gesammten reflectirten Strahlen gab dann den Bruchtheil der in den reflectirten enthaltenen polarisirten Strahlen. Die Resultate einer solchen Versuchsreihe enthält folgende kleine Tabelle. Die Intensität der jedesmal überhaupt reflectirten Strahlen ist gleich 100 gesetzt.

Es waren in 100 überhaupt reflectirten Strahlen polarisirt bei einem Incidenzwinkel von

20^0 — 0,0	55^0 — 74,1
25^0 — 11,1	60^0 — 44,4
30^0 — 40,6	65^0 — 30,5
35^0 — 66,6	70^0 — 28,4
40^0 — 66,6	75^0 — 25,0
45^0 — 69,2	80^0 — 18,8
50^0 — 69,2.	

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

Der Incidenzwinkel von 55° zeigt also das Maximum der Polarisation, er würde daher als der Polarisationswinkel für die Wärme bezeichnet werden. Wie wir in der Optik sahen, ist ein Einfallswinkel von 55°, bei welchem die einfallenden und reflectirten Strahlen mit der reflectirenden Fläche einen Winkel von 35° bilden, auch nahezu der Polarisationswinkel des Lichtes bei der Reflexion an Glas. Wärme und Licht werden also bei nahezu demselben Reflexionswinkel von Glas am vollständigsten polarisirt.

Als eine Folgerung aus den Polarisationsgesetzen erkannten wir bei dem Lichte, dass die Intensität der reflectirten Strahlen sich mit dem Einfallswinkel ändert. Bezeichnen wir die Intensität des einfallenden natürlichen Lichtes mit J, die des reflectirten mit R, ferner den Einfallswinkel mit i, den Brechungswinkel mit r, so ist[1])

$$\frac{R}{J} = \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2}\frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)}.$$

De la Provostaye und Desains[2]) haben nun gezeigt, dass genau derselbe Ausdruck die Intensität der von Glas reflectirten Wärmestrahlen gibt. Die Anordnung der Apparate zu diesen Versuchen war ganz derjenigen in Fig. 36 dargestellten gleich. Die Metallschiene, welche die Thermosäule trug, wurde zunächst in die Verlängerung jener gestellt, welche die Wärmequelle trug und parallel welcher die von der Wärmequelle ausgehenden Strahlen sich fortpflanzten. Die Beobachtung der Ablenkung der Galvanometernadel gab die Intensität der direkten Strahlung. Darauf wurde, wie damals beschrieben wurde, ein Glasspiegel auf den betreffenden Tisch gestellt, und die Schiene mit der Thermosäule in die Richtung der reflectirten Strahlen gestellt. Da der Abstand der Thermosäule von der Wärmequelle, oder vielmehr der von den Wärmestrahlen, bis sie auf die Thermosäule treffen, zurückgelegte Weg jetzt genau derselbe ist wie vorher, so gibt das Verhältniss der Ablenkungen am Galvanometer, hervorgebracht durch die reflectirten Strahlen und durch die direkten Strahlen, das Verhältniss der reflectirten Intensität zu derjenigen der einfallenden Strahlen. Die folgende Tabelle enthält die von De la Provostaye und Desains gegebenen Resultate für die Reflexion der Wärme an einer Glasplatte, für welche der mittlere Brechungsexponent für Licht gleich 1,52 ist. Die in der dritten Columne unter „berechnet“ angegebenen Zahlen sind die nach der soeben angegebenen Formel, unter Voraussetzung eines mittleren Brechungsexponenten 1,52 auch für die Wärmestrahlen, berechneten reflectirten Intensitäten.

Einfallswinkel	Reflectirte Intensitäten die einfallenden gleich 100 gesetzt: beobachtet	berechnet
20°	5,03	5,0
30	6,12	6,1
40	8,08	8,1
50	11,66	11,7

1) Man sehe im zweiten Theile §. 74. pag. 458 ff.

2) *De la Provostaye* und *Desains*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVII.

Einfallswinkel	Reflectirte Intensitäten die einfallenden gleich 100 gesetzt beobachtet	berechnet
60	17,99	18,3
70	30,6	30,8
75	40,7	40,8
80	55,1	54,6.

Wie man sieht, stimmen die beobachteten Intensitäten der reflectirten Wärme vollständig mit den berechneten überein, ein Beweis, dass die Polarisationsgesetze durch Reflexion für Wärme und Licht dieselben sind.

Auch Knoblauch hat experimentell nachgewiesen[1]), dass die Intensität der reflectirten Wärme mit dem Einfallswinkel wächst.

Als eine weitere Folge aus den Gesetzen der Polarisation durch Reflexion haben wir gesehen[2]), dass auch durch einfache Brechung das Licht polarisirt wird, und zwar, dass die Menge des polarisirten Lichtes in dem gebrochenen genau gleich ist der Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Lichte. Die Polarisationsebene des gebrochenen Lichtes ist senkrecht zu derjenigen des reflectirten Lichtes. Dass auch die Wärme durch einfache Brechung polarisirt wird, ist zuerst von Forbes[3]) und Melloni[4]) durch Anwendung von Glimmerblättchen gezeigt worden; später haben Knoblauch und De la Provostaye und Desains dieselbe bei Anwendung von Glasplatten nachgewiesen und gezeigt, dass dieselben Rechnungen wie beim Licht die Menge der polarisirten Wärme in der gebrochenen zu berechnen gestatten.

Knoblauch[5]) liess die von einem Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen durch einen Satz dünner planparalleler Glasplatten und dann durch ein Nicol'sches Prisma treten. War dann die Polarisationsebene des Nicol der Reflexionsebene parallel, so zeigte die Thermosäule die geringste Intensität der Strahlen, war sie zu derselben senkrecht, die grösste Intensität. Daraus folgt, dass die Polarisationsebene der gebrochenen Wärme senkrecht ist zu derjenigen der reflectirten Wärme; denn bei der reflectirten Wärme zeigte sich die geringste Intensität, wenn die Polarisationsebene des Nicol senkrecht war zu der Reflexionsebene. Wie ferner das gebrochene Licht um so vollständiger polarisirt ist, je mehr Platten es durchsetzt hat, so auch die Wärme, und ebenso zeigt sich gerade wie beim Licht, dass die Menge der polarisirten Wärme zunimmt, je grösser der Einfallswinkel der Strahlen ist. Folgende Beobachtungen von Knoblauch beweisen diese Sätze. Die Wärme wurde durch einen Glassatz polarisirt, durch einen Nicol analysirt; die Intensität der den Nicol durchdringenden Strahlen, wenn seine Polarisationsebene senkrecht zur Reflexionsebene war, ist gleich 100 gesetzt;

---

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV. Man sehe auch die neuern Versuche von *Desains* Comptes Rendus T. LXXIV.

2) Man sehe im zweiten Theile §. 75. p. 461 ff.

3) *Forbes*, Philosophical Magazin. III. Sér. Vol. VI. Poggend. Ann. Bd. XXXV.

4) *Melloni*, Ann. de chim. et de phys. T. LXV. Poggend. Ann. Bd. XXXVII und XLIII.

5) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

die Menge der polarisirten Wärme ist gleich der Differenz der den Nicol durchdringenden Strahlen, wenn die Polarisationsebene desselben zur Reflexionsebene senkrecht oder ihr parallel ist.

Einfallswinkel	Menge der polarisirten Wärme bei Anwendung eines Glassatzes von			
	3 Platten	6 Platten	9 Platten	12 Platten
0^0	0,0	0,0	0,0	0,0
20^0	9,6	17,4	30,0	43,8
40^0	21,6	52,5	63,3	70,0
60^0	36,2	80,9	96,4	100,0

De la Provostaye und Desains[1]) haben die Uebereinstimmung in dem Verhalten von Licht und Wärme noch deutlicher gezeigt. Sie berechneten nach den in der Lehre vom Licht entwickelten Gleichungen, und unter Annahme eines Brechungsexponenten 1,52 die Intensität der durch 1, 2, 3, 4 Glasplatten hindurchgehenden Wärme, wenn dieselbe entweder der Einfallsebene parallel, oder wenn sie zu ihr senkrecht polarisirt ist, oder wenn derselben keine Polarisation ertheilt ist. Mit den Resultaten der Rechnung wurde dann die Beobachtung verglichen, indem die Experimentatoren durch einen Nicol polarisirte oder natürliche leuchtende Wärme durch die entsprechenden Glasplatten gehen liessen und die Intensität der durchgelassenen Wärme mit der Summe der Intensitäten der reflectirten und durchgelassenen Wärme verglichen. Folgende Tabelle enthält die von diesen Physikern erhaltenen Resultate.

Einfalls-winkel	Wärme in der Einfallsebene polarisirt Intensität der durchgelassenen Strahlen							
	1 Platte		2 Platten		3 Platten		4 Platten	
	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.
50^0	—	—	—	—	0,586	0,583	—	—
60^0	0,706	0,705	0,542	0,544	0,439	0,444	0,396	0,374
70^0	0,541	0,544	0,370	0,374	0,282	0,285	—	—
	Wärme senkrecht zur Einfallsebene polarisirt							
70^0	—	—	—	—	0,775	0,788	—	—
75^0	0,802	0,806	0,676	0,675	0,581	0,581	—	—
	Unpolarisirte Wärme							
0^0	0,92	0,92	0,855	0,857	0,80	0,80	0,73	0,75

Aus den Thatsachen, dass die strahlende Wärme durch Reflexion und Brechung der Polarisation fähig ist, muss man nun, wenn man sich an den

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXX. Poggend. Ann. Ergänzungsband III.

physikalischen Grund der Doppelbrechung des Lichtes erinnert, sofort den Schluss ziehen, dass in doppelbrechenden Krystallen auch die Wärme doppelt gebrochen, dass sie somit auch durch Doppelbrechung polarisirt werden kann. In den vorhin angeführten Versuchen von Knoblauch, welcher die Sonnenwärme durch einen Nicol polarisirte, liegt auch schon der experimentelle Beweis dafür, dass die Wärme im Kalkspath in zwei Strahlen zertheilt wird, und dass der eine dieser Strahlen an der Canadabalsamschicht total reflectirt wird.

Dass diese Polarisation sich ebenso auf die dunkle wie auf die leuchtende Wärme erstreckt hat Tyndall[1]) gezeigt, indem er die von einer elektrischen Lampe ausgehenden Strahlen durch eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gehen liess und dann nachwies, dass die dunklen Strahlen durch zwei parallel gestellte Nicols hindurchgingen, in gekreuzten dagegen vollständig zurückgehalten wurden.

Die Polarisation durch Doppelbrechung wurde zuerst durch Forbes[2]) nachgewiesen, indem er zeigte, dass eine Turmalinplatte die Wärme polarisire. Dabei glaubte er jedoch eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Licht und Wärme darin zu erkennen, dass nicht alle Wärmestrahlen einer Polarisation fähig wären, oder dass ein Turmalin die Wärmestrahlen verschiedener Quellen in verschiedenem Grade polarisire. Melloni[3]) wies indess durch eine genauere Untersuchung nach, dass dieser Unterschied nicht vorhanden sei, dass derselbe vielmehr seinen Grund in den Absorptionsverhältnissen des Turmalin habe. Eine parallel der Axe geschnittene Turmalinplatte liefert bekanntlich ein polarisirtes Strahlenbündel dadurch, dass das eine der beiden Bündel, in welche das eintretende durch Doppelbrechung zerlegt wird, in dem Turmalin absorbirt wird. Turmaline nun, welche das eine der leuchtenden Strahlenbündel absorbiren, halten keineswegs immer auch das eine Wärmestrahlenbündel zurück, wenn es nicht leuchtend ist. In dem Falle kann aber, da beide austretenden Bündel einander parallel nach dem Austritte aus dem Turmalin sich fortpflanzen, in der aus demselben ausgetretenen Wärme sich keine Polarisation zeigen.

Die Doppelbrechung selbst gelang es Knoblauch später direkt zu zeigen[4]), indem er die von einem Heliostaten reflectirten Wärmestrahlen der Sonne durch ein Kalkspathrhomboeder treten liess, welches eine Dicke von $2^{cm},05$ hatte. Da er das in den Kalkspath eintrende Strahlenbündel sehr schmal genommen hatte, so zerfielen die Lichtstrahlen in zwei vollkommen getrennte Strahlengruppen. Wurde nun eine lineare Thermosäule mit einer Mikrometerschraube, 4^{cm} hinter dem Kalkspath durch die Strahlenbündel hindurchgeschoben, so zeigten sich zwei durch einen kältern getrennte warme Räume. In dem ersten hellen Strahlenbündel wich die Nadel des Galvanometers auf $20^0,5$ ab, sie kehrte dann, wenn die Thermosäule voran geschoben wurde, auf 5^0 zurück, und wurde in dem zweiten Strahlenbündel auf $20^0,75$ abgelenkt. Die beiden Strahlenbündel hatten

1) *Tyndall*, Philosoph. Mag. Sér. IV. Vol. XXXIX.
2) *Forbes*, Philosoph. Mag. Sér. III. Vol. VI. Poggend. Ann. Bd. XXXV und Bd. XLV.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXIX.
4) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

also wie diejenigen der leuchtenden Strahlen gleiche Intensität. Wie sich Knoblauch ferner überzeugte, wurde das ausserordentliche Bündel stets im Hauptschnitt verschoben, denn drehte man den Krystall um die einfallenden Strahlen als Axe, so wurde das ausserordentlich gebrochene Bündel mit gleicher Geschwindigkeit um das ordentlich gebrochene gedreht. Ferner war das ausserordentliche Bild senkrecht zum ordentlichen und letzteres im Hauptschnitt des Krystalles polarisirt, kurz die Doppelbrechung der Wärme war vollständig derjenigen des Lichtes analog.

Schon früher hatte Forbes[1]) die Doppelbrechung der Wärme durch einen interessanten Versuch gezeigt, der zugleich bewies, dass die Fresnel-Arago'schen Gesetze über die Interferenz des polarisirten Lichtes ganz ebenso für die Interferenz der polarisirten Wärme gelten. Wird nämlich ein Glimmerblättchen, welches den natürlichen Spaltungsflächen, also der Ebene der optischen Axen parallel geschnitten ist, zwischen die gekreuzten Nicols des Polarisationsapparates gebracht, so wird in Folge der Doppelbrechung des Lichtes in demselben und der Interferenz der polarisirten Strahlen das Gesichtsfeld wieder erhellt, sobald die Elasticitätsaxen des Glimmers nicht mit den Polarisationsebenen des Nicols zusammenfallen; es wird am hellsten, wenn die Axen mit diesen Ebenen Winkel von 45^0 bilden. Gleiches fand Forbes, als er ein Glimmerblättchen in seinen Wärmepolarisationsapparat einschaltete; die Erwärmung stieg bei Drehung des Glimmerblättchens stetig, bis die Axen der Elasticität mit den Polarisationsebenen des Apparates Winkel von 45^0 bildeten.

Ausführlicher hat vor Kurzem Knoblauch die Interferenz der polarisirten Wärmestrahlen untersucht[2]), und dabei gezeigt, dass die Gesetze derselben mit denen der Interferenz polarisirter Lichtstrahlen die gleichen sind. Bringt man zwischen zwei Nicol'sche Prismen ein dünnes Blättchen eines zweiaxigen Krystalls, so hängt die Färbung eines solchen Blättchens ab von der Dicke desselben, von der Lage der in der Ebene des Blättchens liegenden Elasticitätsaxen gegen die Polarisationsebene der beiden Nicols, und von der Stellung der Hauptschnitte der Nicols gegen einander. Bildet die Axenrichtung des Blättchens mit den Hauptschnitten des Nicols Winkel von 45^0, so ist die Färbung am reinsten, und dreht man dann die Nicols aus der parallelen in die gekreuzte Stellung, so geht die Farbe des Blättchens durch weiss in die complementäre über.

Den Nachweis eines ebensolchen Verhaltens der Wärmestrahlen führte Knoblauch, indem er die aus der Interferenz von Glimmer und Gypsblättchen resultirenden Strahlen durch verschiedene diathermane Substanzen hindurchgehen liess, und die Wärmemengen verglich, welche diese Substanzen durchdringen können. Die durch einen Heliostaten in ein Zimmer reflectirten Wärmestrahlen liess er zunächst direkt, dann nach Zwischensetzung zweier Nicols und eines vor dem ersten aufgestellten Gypsblättchens durch verschiedene Gläser auf die Thermosäule fallen, um so die Menge der Wärme zu bestimmen, welche die verschiedenen Substanzen durchsetzte, ohne dass eine Interferenz der Strahlen stattfinden konnte. So ergab sich zunächst,

---

1) *Forbes*, Poggend. Ann. Bd. XXXV u. LXV.
2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CXXXI.

dass von einer gleich 100 gesetzten Menge von Sonnenstrahlen hindurchgingen durch

diatherm. Subst.	vor dem Durchgange	nach dem Durchgange durch		
		die Nicols	Gyps	Nicols und Gyps
rothes Glas	30,0	30,0	30,0	30,0
gelbes Glas	45,0	45,0	45,0	45,0
blaues Glas	24,5	24,5	24,5	24,5.

Gegenüber den durch die drei Gläser hindurchgehenden Wärmestrahlen übte somit der Gyps keine auswählende Absorption aus. Zeigte sich nun nach Einschalten von Gypsblättchen zwischen die Nicols, dass die Sonnenstrahlen in andern Mengen die drei Gläser durchsetzten, so folgte, dass durch die Interferenz der im Gyps doppelt gebrochenen Strahlen die durch die verschiedenen Gläser hindurchgehenden Strahlen in verschiedener Weise geschwächt sind, somit, dass durch Interferenz eine Wärmefärbung eingetreten war. In folgender Tabelle ist eine Anzahl der Beobachtungen Knoblauch's an Gypsblättchen zusammengestellt; die Dicke der Gypsblättchen wurde durch Zusammenlegen von solchen, welche den mittlern Strahlen eine Phasendifferenz von $^1/_4$ Wellenlänge gaben, geändert. Die Axenrichtung der Gypsblättchen bildete mit der Polarisationsebene des untern Nicols immer einen Winkel von 45^0.

Diathermane Körper	Verhältniss der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht nach Einschaltung von Gyps bei dem Gangunterschiede in Wellenlängen										
	von $^1/_4$ bis $^{10}/_4$	$^2/_4$		$^4/_4$		$^6/_4$		$^8/_4$		$^{10}/_4$	
	zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte geneigt waren unter										
	45^0	0^0	90^0	0^0	90^0	0^0	90^0	0^0	90^0	0^0	90^0
optisch	farblos	röthlich	grünlich	grünlich blau	röthlich gelb	blau	gelb	gelbgrün	violett	bläulich roth	gelblich grün
rothes Glas	100 : 30,0	40,0	20,0	20,0	40,0	28,5	31,5	35,0	25,0	33,3	26,7
gelbes Glas	100 : 45,0	57,3	32,7	30,0	60,0	50,4	39,6	50,6	39,4	45,0	45,0
blaues Glas	100 : 25,5	22,5	26,5	15,6	33,4	33,3	15,7	20,5	28,5	23,0	26,0

Die Zahlen zeigen auf das deutlichste, dass die Stellung der Nicols, welche die Gypsblättchen optisch farblos erscheinen lässt, wenn der Hauptschnitt eines Nicols mit einer der Schwingungsrichtungen im Gyps parallel ist, auch thermische Farblosigkeit bedingt; ferner, dass die Wärmefärbung bei gekreuzten Nicols stets eine andere ist als bei parallelen Nicols, so dass also ebenso wie die Lichtstrahlen auch die Wärmestrahlen dem Fresnel'schen Gesetze gemäss interferiren.

Aehnliche Beobachtungen machte Knoblauch an Glimmerblättchen, von denen er zeigte, dass sie ganz vollständig mit den Gesetzen der Undulationstheorie übereinstimmen.

§. 25.

Identität von Licht und strahlender Wärme. Die bisher mitgetheilten Untersuchungen über die strahlende Wärme haben gezeigt, dass das Verhalten derselben demjenigen der Lichtstrahlen ganz analog ist, die Versuche über die Interferenz und Beugung der Wärme haben bewiesen, das die strahlende Wärme als eine Wellenbewegung anzusehen ist, und die Versuche über die Polarisation und Doppelbrechung beweisen, dass auch die Schwingungen der Wärmestrahlen transversale sind, senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Strahlen. Es folgt somit, dass Licht und Wärme dem Wesen nach dasselbe ist, dass beide in Transversalschwingungen des Aethers bestehen. Wie wir fernerhin sahen, sind in der Sonnenwärme Wärmestrahlen sehr verschiedener Brechbarkeit vorhanden, auch sie legen sich nach dem Durchtritt durch ein Prisma in ein Spectrum auseinander, und unter den Wärmestrahlen sind mehrere Gruppen, welche ganz dieselbe Brechbarkeit besitzen, als gewisse Gruppen der Lichtstrahlen; das Wärmespectrum der Sonne beginnt in dem dunklen Raume und reicht bis in das Blaue; ja fast bis zur Grenze des Lichtspectrums lassen sich Wärmewirkungen nachweisen. Weiterhin sahen wir dann, dass nach den Versuchen von Masson und Jamin, sowie von R. Franz die Wärmewirkungen der leuchtenden Strahlen sich nicht von den Lichtwirkungen trennen lassen, dass die leuchtenden Wärmestrahlen durch farblos durchsichtige Körper ebenfalls ohne merkliche Schwächung hindurchzugehen vermögen; dass die Wärmewirkungen, welche die einzelnen farbigen Gruppen der Sonnenstrahlen begleiten, in farbigen Medien ganz ebenso geschwächt werden, wie das Licht; kurz wir sahen, dass in den leuchtenden Strahlen Licht und Wärme nicht von einander getrennt werden können.

Aus allem dem sind wir berechtigt zu schliessen, dass Licht und Wärme überhaupt identisch sind, dass bei der leuchtenden Wärme zunächst es ganz dieselben Schwingungen sind, welche die Netzhaut des Auges treffend, die Empfindung des Lichtes bewirken und sonst die Hautnerven treffend, uns die Empfindung der Wärme geben. Wie die verschiedenen Lichtarten sich durch ihre Oscillationsdauer oder Wellenlänge unterscheiden, so auch die verschiedenen Arten der Wärme; die Wellenlänge der dunklen Strahlen von geringster Brechbarkeit ist die grösste, diejenige der leuchtenden brechbarsten Wärme ist die kleinste. Wie die Intensität des Lichtes abhängt von der Grösse der Amplitude, so auch die Intensität der Wärmestrahlen. Die Intensität derselben ist der lebendigen Kraft der Aetherschwingungen proportional. Da wir nun die Wärmewirkung der Strahlen sehr viel genauer messen können als die Lichtwirkung, so folgt, dass uns die Versuche über die Wärmevertheilung im Sonnenspectrum viel genauern Aufschluss über die lebendige Kraft der einzelnen Schwingungen geben als die Beurtheilung der Lichtstärke der einzelnen Farben.

Wir sahen nun früher, dass das Maximum der Wärmewirkung im Sonnenspectrum in dem dunklen Raum des Spectrums auf der Seite des Rothen liegt, und dass von da ab mit der stärkern Brechbarkeit der Strahlen auch die Intensität der Wärme abnimmt. Darin sehen wir den Beweis für die im zweiten Theile Seite 328 ausgesprochene Behauptung, dass die Stärke der Lichtempfindung keineswegs allein von der objectiven

Lichtstärke abhängig ist, sondern dass auf die Beurtheilung der Lichtintensität wesentlich die Oscillationsdauer von Einfluss ist. Denn die grösste Helligkeit liegt für unsere Empfindung entschieden im gelben Theile des Spectrums.

Man könnte nun gegen die behauptete Identität von Wärme und Licht noch den Einwurf erheben, dass dann die Wärmestrahlen, welche weniger brechbar sind als das Roth, nicht unsichtbar sein dürften, da doch bei ihnen die lebendige Kraft der Aetherschwingungen der viel stärkern Wärmewirkung gemäss sehr viel grösser ist als im sichtbaren Spectrum. Darauf kann jedoch zunächst erwiedert werden, dass die lebendige Kraft der Aetherschwingungen in den dunklen Wärmestrahlen keineswegs in dem Verhältniss der grössern Wärmewirkung derselben grösser ist als in den sichtbaren Strahlen. Denn die grössere Wärmewirkung der dunklen Strahlen hat zum grossen Theil ihren Grund darin, dass die Strahlen grösserer Wellenlänge von dem Prisma weniger zerstreut werden. Der Brechungsexponent der verschiedenen Wellen nimmt nämlich nicht in demselben Verhältnisse ab, wie die Wellenlängen wachsen, sondern viel langsamer, er nähert sich für zunehmende Wellenlängen immer mehr einer, je nach der Prismensubstanz verschiedenen constanten Grösse, unter welche er nicht herabsinken kann[1]). Daraus folgt dann, dass die dunklen Strahlen des Spectrums bei gleichem Unterschiede der Wellenlänge sich über einen viel kleinern Raum ausbreiten, dass also eine Thermosäule bei gleicher Breite in dem dunklen Theile des Spectrums viel mehr Strahlen aufnimmt als im hellen, und zwar um so mehr, als sie in den Raum hineinrückt, in welchem Strahlen grösserer Wellenlänge sich finden.

Weiter aber ergibt sich aus mehrfachen Versuchen, dass die Augenmedien für die dunklen ultrarothen Strahlen nur wenig diatherman sind. Zunächst folgt das aus den Versuchen, welche Brücke[2]) gemeinschaftlich mit Knoblauch angestellt hat. Sie wandten zu ihren Versuchen ein Ochsenauge an; Hornhaut, Glaskörper und Linse desselben wurden in eine Röhre gefasst, und dann durch dieses vollkommen durchsichtige System die von einem Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen auf eine Thermosäule geleitet. Dieselben brachten an dem Galvanometer eine Ablenkung von $26^0 - 30^0$ hervor. Darauf wurde die Vorderfläche der Hornhaut und die Hinterfläche der Linse, welche die Grenzflächen des Systems bildeten, über einer Terpentinflamme mit einer dichten Russschicht überzogen, und neuerdings ein Bündel Sonnenstrahlen durch das jetzt undurchsichtige System auf die Thermosäule geleitet. Es zeigte sich keine Ablenkung der Galvanometernadel. Daraus folgt, dass jetzt keine Strahlen durch das Ochsenauge hindurchgegangen waren. Da nun aber die Russschicht nur für die hellen, nicht für die dunklen Strahlen undurchgängig ist, so folgt, dass die dunklen Strahlen die Medien des Ochsenauges nicht zu durchdringen vermochten.

---

1) Man sehe im 2. Bande Seite 143, wo gezeigt ist, dass das constante Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel oder der Werth $\frac{n_0}{\sqrt{2}}$ in der Formel von Christoffel diese Grenze geben.

2) *Brücke*, Poggend. Ann. Bd. LXIX.

Als nun aber die Russschicht wieder vorsichtig abgenommen war, erfuhr bei einem gleichen Versuch die Nadel des Galvanometers dieselbe Ablenkung von 26°—30°. Da somit die Medien des Auges durch das Berussen keine Aenderung erfahren hatten, so folgt, dass die dunklen überrothen Strahlen nicht zur Netzhaut gelangen. Man darf indess aus diesem Versuche nicht schliessen, dass die Grenze der Durchgängigkeit der Strahlen durch die Medien des Auges gerade mit der Grenze der Sichtbarkeit zusammenfällt; das ist nach Versuchen von Franz[1]) und von Janssen[2]) in der That nicht der Fall. Franz hat vielmehr direkt gezeigt, dass auch die ultrarothen Strahlen bis zur vierten dunklen Zone die Medien des Auges zu durchdringen vermögen, und zwar die Strahlen der ersten dunklen Zone in nur wenig geringerm Maasse als die rothen Strahlen; Janssen verglich die Diathermansie der Augenmedien mit der des Wassers und fand dieselbe vollständig gleich. Vom Wasser hat aber Melloni[3]) früher gezeigt, dass es für die dunklen Strahlen nicht vollständig adiatherman ist.

Es ergibt sich somit, dass von den dunklen Strahlen überhaupt nur wenig zur Netzhaut dringt; erwägt man nun, dass die Netzhaut für die Schwingungen grösserer Dauer als die des gelben Lichtes unempfindlicher ist als für letztere, und dass diese Unempfindlichkeit rasch zunimmt, wenn man sich der Grenze des Rothen nähert, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass wir die ultrarothen Strahlen im Auge nicht mehr empfinden.

Wir sind daher berechtigt Licht und Wärme für identisch zu halten, für zwei verschiedene Wirkungen einer und derselben Ursache, und zwar im Wesentlichen nur insofern für verschiedene Wirkungen, als sie je nach den verschiedenen Punkten des Nervensystems, welche sie treffen, von uns verschieden empfunden werden. Licht und strahlende Wärme sind nur Wellenbewegungen des Aethers; treffen die Stösse des bewegten Aethers bei nicht zu grosser Schwingungsdauer die Netzhaut des Auges, so empfinden wir sie als Licht.

§. 26.

Emission der Wärme. In dem Bisherigen haben wir die strahlende Wärme für sich betrachtet, und ihr Verhalten gegen andere Körper nur insoweit ins Auge gefasst, als sie selbst dadurch eine Veränderung ihrer Richtung oder ihrer Zusammensetzung erfuhr. Es erübrigt jetzt noch, dass wir das Verhältniss der strahlenden Wärme zu den Körpern, von denen sie ausgeht, und zu denen, auf welche sie trifft, und von welchen sie zum Theil festgehalten wird, also die Emission und Absorption derselben untersuchen. Wir beginnen mit der Untersuchung der Emission der Wärme.

Wir wissen nach dem Frühern, dass alle Körper Wärme ausstrahlen, und dass die von den verschiedenen Körpern ausgestrahlte Wärme verschieden ist nach ihrer Qualität und nach ihrer Quantität, dass die verschiedenen Körper Wärme verschiedener Art und verschiedener Intensität ausstrahlen. Wir haben daher zu untersuchen, erstens von welchen Umständen die Inten-

---

1) *Franz*, Poggend. Ann. Bd. CXV.
2) *Janssen*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XL.
3) *Melloni*, Ann. de chim. et de phys. T. XLVIII. Poggend. Ann. Bd. XXIV. p. 645.

sität der ausgestrahlten Wärme irgend einer Art abhängt, und was die Verschiedenheit der ausgesandten Wärme ihrer Art nach bedingt.

Denken wir uns zunächst einen Körper, dessen Temperatur so niedrig ist, dass er nur dunkle Wärme aussendet; ohne merklichen Fehler wird man dann annehmen können, dass bei Veränderungen der Temperatur, welche natürlich immer innerhalb enger Grenzen eingeschlossen sein sollen, nur die Intensität der von ihm ausgesandten Strahlen sich ändert, nicht aber die Qualität derselben.

Wie wir nun schon mehrfach sahen, ändert sich dann die Intensität oder die Quantität der von der Flächeneinheit zunächst in normaler Richtung ausgesandten Strahlen mit der Temperatur des Körpers und mit der Temperatur der Umgebung, oder vielmehr mit der Temperaturdifferenz des betrachteten Körpers und seiner Umgebung. Bezeichnen wir nun diese Temperaturdifferenz mit t, so wird man immer, welches auch die Function ist, welche die abgegebene Wärmemenge und die Temperaturdifferenz verknüpft, die bei der Temperaturdifferenz t von der Flächeneinheit in normaler Richtung ausgestrahlte Wärmemenge q darstellen können durch die Reihe

$$q = e\,t + e't^2 + e''t^3 + \ldots.$$

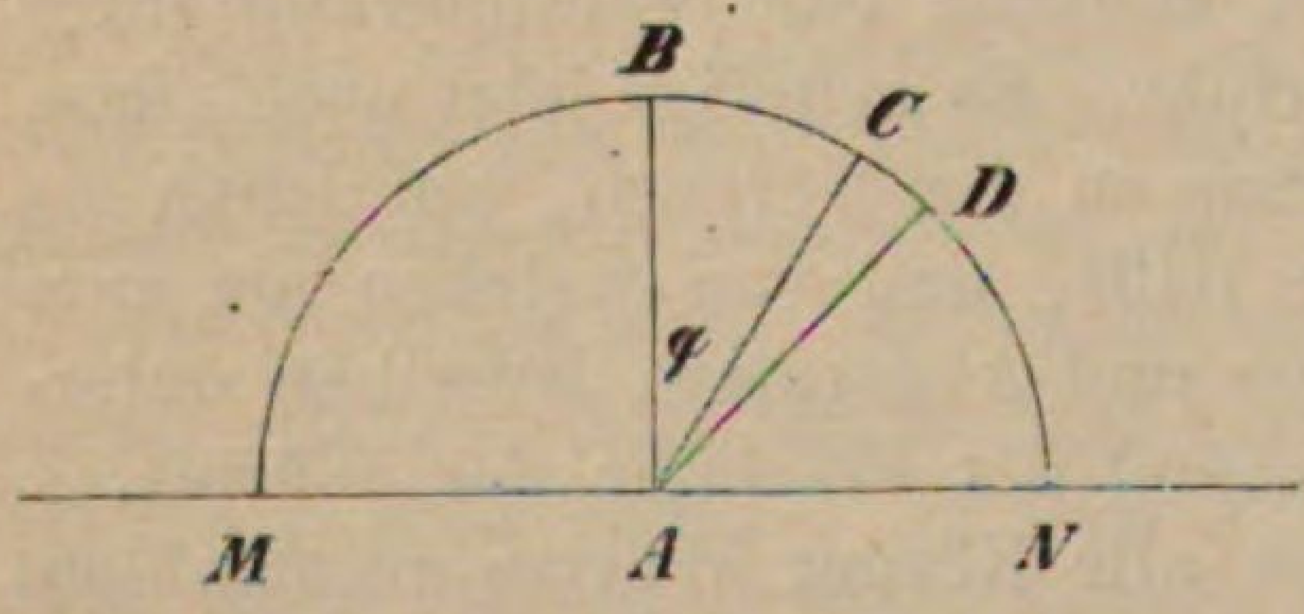
Von einem Körper zum andern werden sich dann unter sonst gleichen Umständen die Constanten e, e' . . der Reihe ändern.

Um nun die von der Flächeneinheit überhaupt ausgesandte Wärmemenge zu erhalten, haben wir uns daran zu erinnern, dass nach dem früher erwähnten Ausstrahlungsgesetze und nach den Versuchen von Melloni die von einer Fläche nach einer andern Richtung als der Normalen ausgesandte Wärmemenge dem Cosinus des Ausstrahlungswinkels proportional, dass also nach einer Richtung, welche mit der Normalen den Winkel φ bildet, die ausgestrahlte Wärme gleich

$$q' = (et + e't^2 + e''t^3 + \ldots) \cos\varphi$$

ist. Die von einem unendlich kleinen Stück ds der Oberfläche nach dieser Richtung ausgesandte Wärmemenge ist dann $q' \cdot ds$. Die von diesem Flächenelement überhaupt ausgesandte Wärmemenge ergibt sich dann folgendermassen. Wir denken uns um das Flächenelement bei A Fig. 44 eine Halbkugel mit dem Radius 1 gelegt. Alle die Richtungen AC, welche mit der Normale den Winkel φ bilden, schneiden dann diese Halbkugel in einem Kreise, dessen Radius $\sin\varphi$ ist, dessen Umfang somit $2\pi \sin\varphi$ ist. Die durch einen Ring von der Breite $CD = d\varphi$ von A her aus der Kugel austretenden Wärmestrahlen sind dann, da für alle diese Strahlen φ denselben Werth hat, einfach der Grösse des Ringes proportional, somit

Fig. 44.



$$q''\,ds = (et + e't^2 + e''t^3 + \ldots) \cos\varphi \cdot 2\pi \sin\varphi\, d\varphi \cdot ds,$$

da $2\pi \sin\varphi\, d\varphi$ gleich der Oberfläche dieses Ringes ist. Die von dem Flächenelemente überhaupt ausgesandte Wärmemenge ist dann die Summe

der durch die einzelnen Ringe hindurchgehenden Strahlen, welche allen Werthen φ zwischen $\varphi = 0$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$ entsprechen, somit

$$Q'' ds = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (et + e't^2 + e''t^3 + \ldots) \cos\varphi \cdot 2\pi \sin\varphi \, d\varphi \cdot ds.$$

Da nun $e, e', e'' \ldots, t$ und ds für alle Glieder der Summe denselben Werth hat, so können wir die Summe schreiben

$$Q'' ds = 2\pi \, ds \, (et + e't^2 + e''t^3 + \ldots) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\varphi \cdot \sin\varphi \, d\varphi.$$

Da nun

$$\cos\varphi \sin\varphi \, d\varphi = {}^1/_2 \sin^2(\varphi + d\varphi) - {}^1/_2 \sin^2\varphi,$$

so ist die Summe

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\varphi \sin\varphi \, d\varphi = {}^1/_2 \left(\sin^2\frac{\pi}{2} - \sin^2 0\right) = {}^1/_2 \cdot$$

Damit wird dann

$$Q'' ds = \pi ds \, (et + e't^2 + e''t^3 + \ldots.)$$

Hat der betrachtete Körper nun die Oberfläche S, so sendet jedes Flächenelement ds die eben abgeleitete Wärmemenge aus; die von dem ganzen Körper ausgesandte Wärmemenge ist somit die Summe $\int Q'' ds$ ausgedehnt über die ganze Oberfläche des Körpers. Und diese Summe ist einfach

$$Q = S\pi \, (et + e't^2 + e''t^3 + \ldots),$$

da $\pi, e, e' \ldots$ für alle Elemente derselben Körperoberfläche denselben Werth haben, und wir selbstverständlich voraussetzen, dass die Temperatur t an allen Punkten der Oberfläche denselben Werth hat.

Nimmt man nun an, was für kleine Werthe von t jedenfalls gestattet ist, dass die Glieder mit höhern Potenzen von t als der ersten nur einen verschwindend kleinen Werth haben, so wird

$$Q = S\pi et$$

oder setzen wir

$$\pi e = E,$$

$$Q = SEt.$$

Die Constante e bedeutet dann wie man sieht jene Wärmemenge, welche die Flächeneinheit des betrachteten Körpers in normaler Richtung aussendet, wenn seine Temperatur um 1^0 höher ist als diejenige seiner Umgebung. Man nennt sie das Emissionsvermögen des Körpers in normaler Richtung. Die Constante $E = \pi \cdot e$ bedeutet dagegen jene Wärmemenge, welche die Einheit der Fläche des betrachteten Körpers überhaupt aussendet, wenn seine Temperatur um 1^0 höher ist als diejenige seiner Umgebung. Man

bezeichnet dieselbe als das totale Emissionsvermögen oder auch schlechthin als das Emmissionsvermögen des Körpers.

Um die Intensität der von einem Körper ausgesandten Wärmestrahlen, oder die von ihm bei einem Temperaturüberschuss t abgegebene Wärmemenge zu bestimmen, bedarf es demnach der Kenntnis seines Emissionsvermögens, und zwar für jede einzelne Wärmeart, da wie erwähnt es wenigstens möglich ist, dass dasselbe für die verschiedenen Wärmearten verschieden ist. Man hat sich indess bisher im Allgemeinen begnügt, die Intensität der von gleich grossen Flächen verschiedener Substanzen bei gleicher Temperaturdifferenz t in normaler Richtung ausgehenden Wärmestrahlen zu vergleichen und somit den mittlern Werth des Emissionsvermögens der Körper für die verschiedenen Strahlen zu vergleichen. Dadurch vergleichen wir zugleich das mittlere Gesammtemissionsvermögen; denn bezeichnen wir die Emissionsvermögen in normaler Richtung bei zwei verschiedenen Körpern mit e und e', die Emissionvermögen überhaupt mit E und E', so ist

$$\frac{E}{E'} = \frac{\pi e}{\pi e'} = \frac{e}{e'}.$$

Der Erste, welcher in dieser Weise das Emissionsvermögen verschiedener Substanzen mit demjenigen einer mit Russ überzogenen Fläche verglich, war Leslie[1]). Er stellte vor einem Hohlspiegel einen mit kochendem Wasser gefüllten Metallwürfel auf, dessen eine Seite mit Russ, und dessen andere verticale Seiten mit jenen Substanzen überzogen waren, deren Emissionsvermögen mit demjenigen des Russes verglichen werden sollte. In dem Brennpunkte des Hohlspiegels war die mit Russ bedeckte Kugel eines Differentialthermometers aufgestellt, dessen andere Kugel vor jeder Strahlung geschützt war. Durch die von dem Würfel ausgehenden, von dem Spiegel reflectirten Strahlen wurde die Thermometerkugel erwärmt, und nahm nach einiger Zeit eine constante Temperatur an, welche um eine für die verschiedenen ausstrahlenden Substanzen verschiedene Anzahl von Graden höher war als die Temperatur der Umgebung. Seien für zwei verschiedene ausstrahlende Substanzen die Temperaturerhöhungen τ und τ', so erhält man daraus das Verhältniss der Emissionsvermögen der beiden Substanzen auf folgende Art.

Wenn die Temperatur des Thermometers constant ist, so erhält sie von dem ausstrahlenden Körper ebenso viel Wärme, als sie abgibt. Ist nun s die Grösse der Würfelfläche, e ihr Emissionsvermögen, t der Ueberschuss ihrer Temperatur über die der Umgebung, so sendet die Würfelfläche die Wärmemenge $s\,e\,t$ aus. Davon erhält der Spiegel eine gewisse von den Dimensionen und der Lage desselben abhängige Wärmemenge $m\,s\,e\,t$. Von dieser reflectirt er die Menge $r\,m\,s\,e\,t$; diese fällt auf die Kugel, welche davon die Menge $a\,r\,m\,s\,e\,t$ absorbirt. Ist nun die Temperatur des Thermometers constant und um τ^0 höher geworden als die der Umgebung, so strahlt dasselbe in gleichen Zeiten ebenso viel Wärme aus, als es erhält; bezeichnet daher E' das Ausstrahlungsvermögen, σ die Oberfläche des Thermometers, so ist

$$a\,r\,m\,s\,e\,t = E'\,\sigma\,\tau.$$

Wenn nun nach Zuwendung einer andern Würfelfläche, deren normales

1) *Leslie*, Inquiry into the nature of heat. London 1804.

Emissionsvermögen gleich e' ist, die Temperatur des Thermometers um τ'^{0} höher geworden ist als die der Umgebung, so besteht gerade wie oben die Gleichung

$$a\, r\, m\, s\, e'\, t = E'\, \sigma\, \tau',$$

und daraus

$$\frac{e}{e'} = \frac{\tau}{\tau'},$$

oder die Emissionsvermögen der die Würfelflächen bedeckenden Substanzen verhalten sich direkt wie die Temperaturerhöhungen, welche das Thermometer zeigt, wenn die betreffenden Würfelflächen ihm zugewandt sind.

Die von Leslie auf diese Weise verglichenen Substanzen und das für dieselben gefundene Emissionsvermögen sind:

Russ	100	Glimmer	80
Papier	98	Graphit	75
Harz	96	Rauhes Blei	45
Siegellack	95	Quecksilber	20
Crownglas	90	Blankes Blei	19
Tusche	88	Polirtes Eisen	15
Eis	85	Zinnplatte	12
Mennige	80	Gold, Silber, Kupfer	12

Die Versuche von Leslie hat Melloni[1]) durch ganz ähnliche Anordnung des Versuches wiederholt, nur wandte er anstatt des Luftthermometers die Thermosäule an, und beobachtete in den verschiedenen Ablenkungen der Galvanometernadel direkt das Intensitätsverhältniss der Strahlungen. Die von Melloni gefundenen Resultate sind folgende:

Russ	100	Tusche	85
Bleiweis	100	Gummilack	72
Hausenblase	91	Metallfläche	12

Es muss indess erwähnt werden, dass diese Zahlen, sowohl diejenigen von Leslie, als diejenigen von Melloni nur einen sehr relativen Werth haben, da, wie wir schon an einer andern Stelle erwähnten, die Dicke der auf die Würfelfläche aufgetragenen Schichten von bedeutendem Einflusse auf die ausgestrahlte Wärme ist, und da dieselbe bei den Metallflächen sich mit der oberflächlichen Beschaffenheit derselben ändert. Die damals angeführten Versuche von Melloni[2]) zeigten, dass, als die Würfelfläche mit einem Firniss überzogen war, das Ausstrahlungsvermögen zunahm, bis 16 Firnissschichten die Würfelfläche bedeckten; bei Russ fand sich eine Zunahme, bis 35 Schichten auf die Würfelfläche aufgetragen waren. Dasselbe hat Knoblauch[3]) beobachtet, als er die Seitenflächen eines Leslie'schen Würfels mit einem farblos durchsichtigen Firniss oder mit schwarzem undurchsichtigen Asphaltlack überzog. Um daher den Zahlen einen

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.
2) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. LII u. LXV.
3) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.

allgemeinern Werth beilegen zu können, müsste man wissen, ob die Russschicht, mit deren Ausstrahlung die übrigen verglichen wurden, und ob diejenigen Substanzen, welche als ein ähnlicher Ueberzug angewandt wurden, in solcher Dicke auf die Würfelflächen aufgetragen waren, dass das Maximum der Ausstrahlung eintrat.

Tyndall hat deshalb neuerdings[1]) das Emissionsvermögen verschiedener Pulver mit einander verglichen. Tyndall wandte das Verfahren von Melloni an, er brachte die Pulver auf die Seitenflächen eines mit siedendem Wasser gefüllten Leslie'schen Würfels und beobachtete die Ablenkungen, welche dieselben aus der gleichen Entfernung der Nadel des Galvanometers ertheilten. Um die Pulver in hinreichender Dicke auf dem Würfel zu fixiren, wurden die Würfelflächen zunächst mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bestrichen, und dann die Pulver aufgesiebt. Der Schwefelkohlenstoff verdampft schnell, und das Pulver bleibt dann in und an dem festwerdenden Schwefel haften. Es wurde so viel Pulver aufgestreut, dass die oberste Schicht ganz von Schwefel frei war; da der Schwefel äusserst diatherman ist, so tragen auch die tiefern Schichten zur Strahlung ungeschwächt bei, so dass man annehmen kann, dass hier stets das Maximum der Strahlung erreicht ist. Die den beobachteten Ablenkungen entsprechenden Strahlungen gibt folgende Tabelle.

Substanz	Strahlung	Substanz	Strahlung
Steinsalz	35,3	Schwefelmolybdän	71,3
Quecksilberjodid	39,7	Schwefelsaurer Baryt	71,6
Schwefelmilch	40,6	Chromsaures Blei	74,1
Gewöhnliches Salz	41,3	Rothes Bleioxyd	74,2
Gelbes Quecksilberjodür . .	46,6	Schwefelcadmium	76,3
Schwefelquecksilber	46,6	Kupferchlorür	76,5
Jodblei	47,3	Kobaltoxyd	76,7
Chlorblei	55,4	Schwefelsaurer Kalk	77,7
Chlorcadmium	56,5	Kohlensaures Zinkoxyd . .	77,7
Chlorbarium	58,2	Eisenoxyd	78,4
Chlorsilber (schwarz) . . .	58,6	Schwefelkupfer	79,0
Flussspath	68,4	Zinkoxydhydrat	80,4
Dreifach Schwefelantimon .	69,4	Eisenoxydoxydul	81,3
Kohlensaurer Kalk	70,2	Schwefeleisen	81,7
Antimonoxysulphid	70,5	Jodkupfer	82,0
Schwefelcalcium	71,0	Russ	84,0

Die Zahlen zeigen, dass das Emissionsvermögen der verschiedenen Pulver sehr verschieden ist, dass also nicht, wie Masson und Courtépée[2]) aus ihren Versuchen schliessen zu können glaubten, das Emissionsvermögen aller

---

1) *Tyndall,* Philosophical Magazin. 4. Series. vol. XXXII.
2) *Masson* et *Courtépée,* Comptes Rendus T. XXV. p. 936.

Substanzen in Form feinster Vertheilung, wie sie durch chemische Niederschläge erhalten wird, dasselbe und gleich dem des Russes sei.

Wie sehr die Beschaffenheit der Oberfläche bei einem und demselben Körper von Einfluss ist, davon überzeugt man sich leicht, wenn man von den metallischen Seitenflächen eines Würfels die eine glänzend polirt, die andere mit Schmirgel matt schleift oder sonst ritzt. Die geritzte Fläche strahlt unter sonst gleichen Umständen oft die doppelte Menge Wärme aus. Wie Melloni[1]) und später Knoblauch[2]) gezeigt haben, rührt dieser Unterschied daher, dass die Dichtigkeit oder Härte der Oberfläche des Metalls bei den geritzten Metallflächen eine andere ist, als bei den polirten. Je dichter die oberflächlichen Schichten eines Metalles sind, um so geringer ist nämlich die ausgestrahlte Wärmemenge. Im Allgemeinen ist nun mit der Bearbeitung eines Metalles, Hämmern, Poliren, eine Verdichtung der oberflächlichen Schichten verbunden; ritzen hat theils eine Auflockerung der dichtern Schichten, theils ein Blosslegen der tiefern lockerern Schichten zur Folge, daher ist die ausgestrahlte Wärmemenge bei den geritzten Flächen im Allgemeinen grösser. Wo durch ritzen nicht eine derartige Veränderung hervorgebracht wird, da ist auch der Einfluss auf die Ausstrahlung ein anderer. Platten von Achat, Elfenbein, Marmor, deren Oberflächen durch die Politur keine Veränderung der Dichtigkeit erfahren, zeigen auch keinen Unterschied in der Wärmestrahlung, je nachdem die Oberfläche polirt und geritzt ist. Melloni stellte vier Platten von reinem Silber her, zwei stark gehämmert, und zwei gegossen. Die Platten wurden sämmtlich mit Bimstein und Kohle, aber ohne Hammer und Glättstahl polirt, und darauf zwei von ihnen mit grobem Schmirgelpapier stark nach einer Richtung gerieben. Die Platten wurden dann zu einem Würfel auf metallischem Boden zusammengelöthet, und das Gefäss mit kochendem Wasser gefüllt. Jede der vier Silberflächen wurde dann folgeweise gegen die Thermosäule gedreht; es zeigten sich folgende Ablenkungen der Galvanometernadel:

10^0	bei der	gehämmerten	polirten	Seite
18^0	„ „	gehämmerten	geritzten	„
$13^0,7$	„ „	gegossenen	polirten	„
$11^0,3$	„ „	gegossenen	geritzten	„

Bei der weichen, nicht gehämmerten Platte war also der Einfluss des Ritzens gerade der entgegengesetzte; das Ritzen mit Schmirgel verringerte das Ausstrahlungsvermögen. Es stimmt das vollständig mit dem erwähnten Satze überein, da in dem weichen Silber das Ritzen mit dem harten Schmirgel jedenfalls eine Compression der Oberfläche zur Folge hatte.

Gleiche Resultate erhielt Knoblauch mit Blei- und Kupferplatten.

Es kann nach alledem nicht auffallend erscheinen, wenn andere Beobachter andere Resultate bei Untersuchung und Vergleichung des Emissionsvermögens mit dem des Russes finden. De la Provostaye und Desains z. B. erhielten andere Werthe[3]), als die Temperatur der Metalle 120^0

---

1) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XLV.
2) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.
3) *De la Provostaye* und *Desains*, Comptes Rendus T. XXII.

betrug; indess beweisen ihre Resultate in ausgezeichneter Weise den Melloni'schen Satz über den Einfluss der oberflächlichen Dichtigkeit der Metalle. Sie erhielten z. B., das Emissionsvermögen des Russes gleich 100 gesetzt, dasselbe für

Platin	10,8
gewalztes Platin	10,74
Dasselbe mit dem Polirstahl geglättet	9,09
Silber matt auf Kupfer niedergeschlagen	5,37
Dasselbe geglättet	2,10
Gediegenes Silber gewalzt	2,94
Dasselbe geglättet	2,38
Blattgold	4,28
Kupfer	4,9.

Jede Verdichtung der Oberfläche erzeugt eine Verminderung der Ausstrahlung.

Unsere Kenntniss über den Unterschied von rauhen und glatten Metallflächen ausgestrahlter Wärme ist wesentlich erweitert durch die Untersuchung von Magnus[1]) über die von glattem und platinirtem Platin ausgesandte Wärmemenge, indem Magnus gezeigt hat, dass wesentlich die Intensität der dunklen Wärmestrahlen durch das Ueberziehen einer Platinfläche mit Platinmoor vermehrt wird.

Um die von glattem und rauhem Platin ausgestrahlten Wärmemengen zu vergleichen, benutzte Magnus zunächst die Methode der Durchstrahlung, indem er das Verhältniss der durch verschiedene diathermane Substanzen hindurchdringenden Wärme aufsuchte. Die Platinplatten waren zu dem Ende in der nichtleuchtenden Flamme eines Bunsen'schen Brenners aufgehängt, und dann durch mit engen Oeffnungen versehene zwischen der Flamme und der Thermosäule aufgestellte Schirme bewirkt, dass nur von den Platinflächen aus Wärme auf die Thermosäule strahlte. Die Platinbleche waren von gleicher Grösse, und die der Thermosäule zugewandte Seite des einen durch allmähliches Ueberstreichen mit Platinsalmiak platinirt, nachdem man sich vorher überzeugt hatte, dass die Wirkung beider Platten, so lange beide glatt waren, auf die Thermosäule die gleiche war. Die dann nach dem Platiniren beobachtete Verstärkung der Ausstrahlung war dann zweifellos Folge des Platinirens, also des Rauhmachens der ausstrahlenden Fläche. Die Ausstrahlung stieg auf das Doppelte. Bei den meisten der von Magnus angewendeten diathermanen Platten zeigte sich dann, dass von der glatten und rauhen Fläche derselbe Bruchtheil die Platten durchsetzte, so dass wenn J die von der glatten Fläche ausgestrahlte, i die die diathermane Substanz durchsetzende Wärmemenge ist, und $J_{,}$ und $i_{,}$ dasselbe für die rauhe Fläche bedeuten,

$$\frac{i}{J} = \frac{i_{,}}{J_{,}}$$

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXXIV.

war. Nur als Platten von Alaun angewandt wurden, zeigten sich die hindurchgegangenen Wärmemengen sehr verschieden und zwar so, dass die absolute Menge der von der rauhen Platte herkommenden und durch die Alaunplatten hindurchgehenden Wärmemengen kaum grösser war als die von dem glatten Platin herkommende. Nach den Versuchen von Masson und Jamin (pag. 166) lässt der Alaun fast nur die leuchtenden Wärmestrahlen hindurch, während er fast sämmtliche dunkle Wärmestrahlen zurückhält. Daraus würde sich ergeben, dass durch das Platiniren wesentlich die dunklen Wärmestrahlen eine grössere Intensität erhalten, während die leuchtenden kaum verstärkt werden.

Diesen Schluss hat Magnus durch direkte Versuche bestätigt, indem er mit einem Steinsalzprisma ein Spectrum der von den beiden Platten ausgesandten Wärmestrahlen entwarf und die Wärmevertheilung in dem Spectrum direkt beobachtete. Dabei zeigte sich, dass das Maximum der Wärmewirkung sowohl für das glatte als für das rauhe Platin jenseits des Roth fiel; dieses Maximum war für die rauhe Platte etwa doppelt so gross. Ebenso zeigten alle ultrarothen Strahlen bei dem platinirten Platin fast die doppelte Intensität, während die leuchtenden Strahlen des rauhen Platin kaum eine grössere Intensität zeigten als jene des glatten. Es verhielten sich überhaupt die vom rauhen und glatten Platin ausgesandten Wärmemengen wie 18 zu 10, von diesen Mengen war bei dem rauhen Platin dunkel 16,77, bei dem glatten 9, so dass also die von beiden Flächen ausgesandten hellen Wärmen sich verhielten wie 1,2 : 1. Es ergibt sich also, dass durch das Rauhmachen einer Metallfläche das Emissionsvermögen für die Strahlen der grössten Wellenlängen wesentlich grösser wird, während dasjenige für die Strahlen kleinerer Wellenlängen sich nur wenig ändert.

Einen weitern Beweis für die starke Zunahme des Emissionsvermögens für die dunklen Strahlen durch das Platiniren fand Magnus darin, dass ein platinirter Streifen in der Flamme lange nicht so helleuchtend ist als ein unplatinirter, eine Erscheinung, die ihre Erklärung darin findet, dass in Folge der stärkern Ausstrahlung der dunklen Strahlen die Temperatur des platinirten Streifens in der Flamme nicht so hoch wird, als die des glatten Streifens.

Um das Emissionsvermögen eines Körpers seinem absoluten Werthe nach zu erhalten, muss man die Wärmemenge zu bestimmen suchen, welche derselbe bei einer bestimmten Temperatur in gegebener Zeit abgibt, man kann das theoretisch aus der Beobachtung seiner Erkaltung. Wie wir sahen, gibt ein Körper, der eine um t^0 höhere Temperatur als seine Umgebung hat, in der Zeiteinheit die Wärmemenge $SE \,.\, t$ ab. Wird dabei aber nicht durch Zufuhr von Wärme seine Temperatur constant erhalten, so sinkt dieselbe, und die ausgestrahlte Wärme wird kleiner als $SE\, t$. Während einer sehr kleinen Zeit dx können wir indess annehmen, dass seine Temperatur auch ohne äussere Erwärmung nur um einen so kleinen Werth dt sinkt, dass die Wärmeabgabe der Zeit proportional und dieselbe ist, als wäre die Temperatur constant und gleich t geblieben. Die abgegebene Wärmemenge ist dann $SE\, t\, dx$. Bezeichnen wir nun das Gewicht des Körpers mit P, seine specifische Wärme mit c, so ist die abgegebene

Wärmemenge zugleich ausgedrückt durch $P \,.\, c \,.\, dt$. Wir haben daher die Gleichung für die in der Zeit dx abgegebene Wärmenge

$$S \,.\, E \,.\, t \,.\, dx = P \,.\, c \,.\, dt,$$

oder besser, um zu bezeichnen, dass die Temperatur um die Grösse dt sinkt,

$$S \,.\, E \,.\, t \,.\, dx = -P \,.\, c \,.\, dt.$$

Daraus erhalten wir

$$-\frac{dt}{dx} = \frac{S \,.\, E}{P \,.\, c} \,.\, t \,.$$

Der Quotient $-\frac{dt}{dx}$ gibt uns die Anzahl Grade an, um welche die Temperatur in der Zeiteinheit sinken würde, wenn die Wärmeabgabe während derselben constant und gleich derjenigen wäre, welche in der sehr kleinen Zeit dx stattfindet. Man bezeichnet dieselbe als die Erkaltungsgeschwindigkeit des in Rede stehenden Körpers. Wie man sieht, ist sie dem Ueberschusse der Temperatur eines Körpers über diejenige seiner Umgebung proportional, wenn und so lange die ausgestrahlte Wärmemenge, wie wir voraussetzten, dem Temperaturüberschusse proportional ist. Kennt man dieselbe, so kann man aus P, c und S das Emissionsvermögen bestimmen. Durch direkte Beobachtung ist sie indess nicht zu erhalten, da wir nicht im Stande sind, so kleine Zeiten zu beobachten, dass wir annehmen dürfen, während derselben wäre die ausgestrahlte Wärmemenge einfach der Zeit proportional. Wir können jedoch zur Bestimmung von $-\frac{dt}{dx}$ dadurch gelangen, dass wir die Temperatur des Körpers nach der Zeit x beobachten. Sei dieselbe gleich t, und die anfängliche Temperatur gleich t_0. Nach der Zeit dx ist dann die Temperatur des Körpers

$$t_0 - dt = t_0 - \frac{SE}{Pc} \cdot t_0 \cdot dx = t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} dx\right);$$

nach der Zeit $2\,dx$ wird dann, da während des zweiten unendlich kleinen Zeittheilchens dx die ausgestrahlte Wärmemenge ist

$$SE \cdot t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc}\, dx\right) dx,$$

die Temperatur des Körpers

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc}\, dx\right) - \frac{SE}{Pc}\, t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc}\, dx\right) dx,$$

oder

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc}\, dx\right)^2.$$

Nach der Zeit $3\,dx$ wird sie dann ebenso

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc}\, dx\right)^3,$$

und nach der Zeit $n \,.\, dx$

$$t_0\left(1-\frac{SE}{Pc}\,d\,x\right)^n.$$

Lassen wir nun n sehr gross werden, so wird

$$n\cdot dx = x$$

und somit

$$t = t_0\left(1-\frac{SE}{Pc}\,d\,x\right)^n,$$

oder

$$\log\frac{t}{t_0} = n\,.\log\left(1-\frac{SE}{Pc}\,d\,x\right).$$

Nehmen wir nun natürliche oder hyperbolische Logarithmen, deren Grundzahl gleich $e = 2{,}178\ldots$ ist, so ist, nach einem schon mehrfach angewandten Satze der Analysis,

$$\log\left(1-\frac{SE}{Pc}\,d\,x\right) = -\left(\frac{SE}{Pc}\,dx + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^2\frac{dx^2}{2} + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^3\frac{dx^3}{3} + \cdots\right),$$

somit, da $n\,.\,dx = x$,

$$n.\log\left(1-\frac{SE}{Pc}\,dx\right) = -\left(\frac{SE}{Pc}\,x + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^2 x\,\frac{dx}{2} + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^3 x\,\frac{dx^2}{3} + ..\right).$$

Da nun dx sehr klein, oder strenge genommen unendlich klein ist, so sind in dieser Reihe für den Logarithmus alle Glieder ausser dem ersten zu vernachlässigen, und wir erhalten:

$$\log\frac{t}{t_0} = -\frac{SE}{PC}\cdot x$$

und daraus

$$t = t_0\,e^{-\frac{SE}{Pc}\cdot x}.$$

Die Temperatur des Körpers sinkt also in einer geometrischen Progression, wenn die Zeiten in arithmetischer Progression wachsen.

Aus dieser Gleichung für t erhalten wir nun in briggischen oder dekadischen Logarithmen

$$\frac{\log t_0 - \log t}{x\,.\log e} = \frac{SE}{Pc}$$

und daraus können wir die Erkaltungsgeschwindigkeit oder aus den bekannten Grössen S, P und c direkt das Emissionsvermögen E berechnen.

In der Praxis würde man jedoch bei einer solchen Bestimmung auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen, weil die Umgebung eines Körpers und die von ihr auf denselben reflectirte Wärme jedenfalls die Erkaltung modificirt. Zur Benutzung der Erkaltung für den erwähnten Zweck müssen wir daher zuerst den Einfluss der Umgebung untersuchen. Am Schlusse von §. 28 werden wir eine andere Methode kennen lernen, um das Emissionsvermögen wenigstens schwarzer Körper experimentell zu bestimmen.

Jedenfalls können wir aber diesen Satz benutzen, um zu untersuchen, wie weit die von uns gemachte Annahme, nach welcher die ausgestrahlte

Wärmemenge der Temperatur proportional sei, gültig ist. Man braucht zu dem Ende nur ein erwärmtes Thermometer in einem Raume von constanter Temperatur, möglichst fern von andern Körpern aufzuhängen und z. B. von Minute zu Minute den Unterschied seiner und der Temperatur der Umgebung zu beobachten und zu untersuchen, ob diese Unterschiede einer geometrischen Reihe angehören. Mehrfach angestellte Versuche haben so bewiesen, dass dieses Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen gültig sei, nur so lange, als die Temperaturdifferenzen nicht mehr als 50^0—60^0 betragen. So lange kann man demnach die ausgestrahlte Wärmemenge der Temperatur proportional setzen.

Noch auf eine andere Weise hat De La Roche[1]) gezeigt, dass jenes Ausstrahlungsgesetz bei Temperaturdifferenzen, welche über 80^0 hinausgehen, nicht mehr gültig ist. Er hing in freier Luft ein eisernes Gefäss auf, welches mit heissem Quecksilber angefüllt war, dessen Temperatur T durch ein in das Quecksilber getauchtes Thermometer bestimmt wurde. Bezeichnen wir die Temperatur der Umgebung mit t, so wird dieses Gefäss in der Zeiteinheit unter Voraussetzung, dass obiges Erkaltungsgesetz richtig ist, die Wärmemenge

$$SE(T-t)$$

ausstrahlen. In einiger Entfernung von dem Gefässe wurde ein empfindliches Thermometer aufgehängt, welches von dieser Wärmemenge einen gewissen Theil $ASE(T-t)$ auffing und dadurch auf eine Temperatur T' stieg. Wurde nach einiger Zeit diese Temperatur constant, so strahlte das Thermometer gegen die Umgebung genau ebenso viel Wärme aus, als es von dem Gefässe erhielt. Die von dem Thermometer in der Zeiteinheit ausgestrahlte Wärmemenge ist nun $S'E'(T'-t)$; es besteht daher die Gleichung

$$S'E'(T'-t) = ASE(T-t)$$

oder

$$\frac{T-t}{T'-t} = \frac{S'E'}{ASE} = \text{const.}$$

Wenn demnach das abgeleitete Ausstrahlungsgesetz für alle Temperaturen Gültigkeit hat, so müssen die Temperaturüberschüsse des Gefässes und des Thermometers in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen. Für niedrige Temperaturen war das nun allerdings der Fall; als aber die Differenz der Temperaturen des Gefässes und der Umgebung 80^0 überschritt, nahm das Verhältniss rasch ab, ein Beweis, dass die von dem heissen Gefässe ausgestrahlte Wärmemenge grösser ist, als sie nach dem vorausgesetzten Ausstrahlungsgesetze hätte sein sollen. So erhielt Delaroche z. B. folgende Zahlen

$T-t$	81^0	131^0	175^0	205^0
$T'-t$	$4^0,7$	$9^0,1$	$14^0,1$	$17^0,4$
Verhältniss	17,23	14,39	11,97	11,80

Dass die Menge der ausgesandten Wärme beträchtlich rascher als die Temperatur steigt, besonders in höhern Temperaturen, das ergibt sich aus

1) *De la Roche*, Journal de physique T. LXXX.

den Versuchen von Tyndall[1]). Derselbe liess die von einer Platinspirale ausgehenden Strahlen durch ein System von Steinsalzlinsen und ein Steinsalzprisma gehen, so dass von dem Lichte der weissglühenden Spirale ein Spectrum entworfen wurde. In die ultrarothen Strahlen dieses Spectrums wurde dann eine Thermosäule mit sehr schmaler Oeffnung gestellt. Die Spirale war in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet, durch den sie, je nach der Stärke des Stromes, mehr oder weniger stark bis zur Weissgluth erhitzt werden konnte. Die Thermosäule gab dann die Zunahme der Strahlen an einer ganz bestimmten Stelle im dunklen Theile des Spectrums an. Die von Tyndall erhaltenen Zahlen sind folgende:

Grad des Glühens der Spirale	Ablenkung am Galvanometer
Dunkel	1^0
Dunkel	6^0
Schwachroth	10,4
Dunkelroth	12,5
Roth	18,0
Volles Roth	27,6
Hellroth	44,4
Fast Weiss	54,3
Volles Weiss	60,0.

Die letzte Ablenkung entspricht einer Strahlung, diejenige, welche anfangs eine Ablenkung von 1^0 hervorbringt, gleich 1 gesetzt, von 122. Wie aus gleich zu besprechenden Versuchen von Draper hervorgeht, entspricht der schwachen Rothgluth eine Temperatur von etwa 525^0, der vollen Weissgluth eine solche von etwa 1200^0. Während also die Temperatur nur um etwas mehr als das Doppelte stieg, nahm die Intensität der Strahlung von 10,4 bis 122, also fast um das 12fache zu.

De la Provostaye und Desains haben ferner gezeigt, dass das Emissionsvermögen der Körper sich ändert, das heisst diejenige Wärmemenge, welche ein Körper aussendet, wenn seine Temperatur um 1^0 höher ist als diejenige seiner Umgebung. Wäre dasselbe constant, oder änderte es sich mit der Temperatur für alle Körper nach dem gleichen Gesetze, was der Fall sein müsste, wenn das Emissionsgesetz für Wärme für alle Körper dasselbe wäre, so müssten die bei gleicher Temperatur von gleich grossen Oberflächen zweier Körper ausgesandten Wärmemengen immer in demselben Verhältnisse stehen; dass das nicht der Fall ist, haben die genannten Physiker auf folgende Weise gezeigt[2]).

Ein Streifen von Platinblech wurde zunächst auf beiden Seiten mit einer gleichmässigen Russschicht bedeckt in die Leitung eines elektrischen Stromes eingeschaltet. Der elektrische Strom erwärmt das Platinblech je nach seiner Stärke mehr oder weniger stark; da man nun die Stärke des Stromes beliebig reguliren kann, so kann man dadurch auch die

---

1) *Tyndall*, Poggend. Ann. Bd. CXXIV.
2) *De la Provostaye* und *Desains*, Comptes Rendus T. XXXVIII.

Temperatur des Bleches in sehr weiten Grenzen willkürlich ändern. Beiden Seiten des Bleches wurden nun Thermosäulen gegenübergestellt, so dass die Ablenkungen der Galvanometernadeln beider Säulen ganz gleich waren. Darauf wurde dann die eine Seite des Platinbleches mit borsaurem Bleioxyd anstatt mit Kienruss bedeckt, und der Apparat gerade so wie früher zusammengestellt. Jetzt waren die Ablenkungen beider Galvanometernadeln auch noch dieselben, so lange die Temperatur des Platinstreifens 100^0 nicht überschritt; stieg die Temperatur, so wurde die Ablenkung der Nadel, welche mit der Säule in Verbindung stand, die von dem borsauren Bleioxyd erwärmt wurde, kleiner als die der andern Nadel. Daraus folgt, dass die Intensität der von den beiden Flächen ausgestrahlten Wärme bis gegen 100^0 dieselbe war, dass aber weiterhin die Russfläche mehr Wärme ausstrahlte als die andere Fläche. Bei ungefähr 550^0 war das Verhältniss der Intensitäten 0,75 zu 1. Wir müssen daraus den Schluss ziehen, dass das Emissionsgesetz der Wärme für die verschiedenen Körper ein verschiedenes ist.

Wir haben vorhin des Einflusses der Umgebung als eines störenden Umstandes bei Untersuchung des Emissionsvermögens seinem absoluten Werthe nach Erwähnung gethan, indem wir darauf hinwiesen, dass die Erkaltung eines Körpers durch die von der Umgebung auf ihn gestrahlte oder reflectirte Wärme modificirt würde. Noch in einer andern Weise modificirt die Umgebung die von einem Körper ausgestrahlte Wärme, indem sie das Emissionsvermögen der Körper geradezu ändert. Nach theoretischen Untersuchungen von Clausius[1]), auf welche wir an einer andern Stelle noch hinweisen werden, hängt nämlich das Emissionsvermögen eines Körpers ab von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen in dem Mittel, welches den ausstrahlenden Körper umgibt. Im leeren Raum, in welchem sich die Wärmestrahlen wie die Lichtstrahlen am raschesten fortpflanzen, muss das Emissionsvermögen am kleinsten sein, es muss wachsen, je geringer die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen in dem die strahlenden Flächen umgebenden Mittel ist. Nennen wir das Ausstrahlungsvermögen, wenn der Körper sich in einem Medium befindet, in welchem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmestrahlen gleich v_1 ist, e_1, in einem Mittel, in welchem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_2 ist, e_2, so muss nach Clausius

$$e_1 \cdot v_1^2 = e_2 \cdot v_2^2,$$

also das Emissionsvermögen dem Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional sein. Aus obiger Gleichung folgt

$$e_1 = e_2 \cdot \frac{v_2^2}{v_1^2}.$$

Nun ist $\frac{v_2}{v_1} = n$ der Brechungsexponent der Wärmestrahlen beim Uebergang aus dem Mittel 2 in das Mittel 1; wir können deshalb schreiben

$$e_1 = e_2 \cdot n^2.$$

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. CXXI. Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Abhandl. VIII.

Nehmen wir nun an, das Mittel 2 sei der leere Raum, und setzen das Emissionsvermögen in denselben gleich E, so folgt

$$\frac{e_1}{n^2} = E; \; e_1 = n^2 E$$

oder das Emissionsvermögen eines Körpers ist dem Quadrate der Brechungsexponenten des Mittels, in welchem sich der strahlende Körper befindet, direkt proportional.

Diesen von Clausius abgeleiteten Satz hat Quintus Icilius [1]) einer experimentellen Prüfung unterworfen. Es wurde zu dem Ende vor die eine berusste Fläche zweier aus Messing hergestellter Leslie'scher Würfel von 150^{mm} Seitenlänge, ein 34^{mm} langer, 72^{mm} weiter Messingcylinder luftdicht aufgeschraubt. Die der Würfelfläche anliegende Grundfläche dieses Cylinders ist offen, die andere mit einer Metallfläche verschlossen, in deren Mitte sich eine 27^{mm} hohe, $16^{mm},5$ breite rechteckige Oeffnung befand; eine ebensolche Platte theilte jeden der beiden Messingcylinder in zwei gleich lange Kammern. Die Oeffnungen wurden mit Steinsalzplatten luftdicht verschlossen, so dass also vor jedem der Würfel zwei gleiche nach aussen hin mit Steinsalzplatten verschlossene Kammern sich befanden. Die Würfel wurden nun in einem Abstande von etwa 540^{mm} einander gegenüber und in die Mitte zwischen beiden parallel der Verbindungslinie der an die Würfel angeschraubten Cylinder eine Thermosäule so aufgestellt, dass der eine Würfel auf die eine, der andere auf die andere Fläche der Thermosäule strahlte. Gleichzeitig war die der Würfelfläche zunächst liegende Kammer je eines Cylinders mit der entferntern des andern Cylinders durch ein gabelförmiges Rohr verbunden, durch welches man die verbundenen Kammern entweder mit Kohlensäure oder Wasserstoff füllen konnte. War so bei dem Würfel I die der strahlenden Fläche zunächst liegende Kammer mit Kohlensäure, die entferntere mit Wasserstoff gefüllt, so war bei dem Würfel II die Anordnung die umgekehrte, die dem Würfel zunächst liegende Kammer enthielt Wasserstoff, die entferntere Kohlensäure. Auf diese Weise strahlte also die Fläche des Würfels I in einer Umgebung von Kohlensäure, jene des Würfels II in Wasserstoff, während die Medien, welche die Wärme zu durchstrahlen hatte, auf beiden Seiten der Thermosäule dieselben waren. Wäre die Strahlung, im Falle die beiden Kammern mit Luft gefüllt waren, nun ganz genau gleich gewesen, so hätte man so direkt die Differenz der Strahlung in Kohlensäure und Wasserstoff beobachtet und damit den Clausius'schen Satz prüfen können. Um das zu erreichen, wäre es erforderlich gewesen, die Flächen der Thermosäule in genau gleichen Abstand von den zu ihnen strahlenden Flächen der Würfel zu bringen; anstatt dessen verfuhr Quintus Icilius so, dass er mit der ersten Beobachtung eine zweite combinirte, bei welcher er die strahlende Fläche des Würfels II mit Kohlensäure und jene des Würfels I mit Wasserstoff umgab, und nun je zwei solcher Versuche mehrfach wiederholte, indem er die Thermosäule um genau gemessene Werthe zwischen den strahlenden Würfeln verschob. Nennen wir die Intensität der von den Würfeln ausgehenden Wärmestrahlen im Abstande 1 von den Würfelflächen C, den Abstand der Thermosäule von

1) *von Quintus Icilius*, Poggend. Ann. Bd. CXXVII.

der strahlenden Fläche des Würfels I ϱ, jenen von der des Würfels II r, und n den Brechungsexponenten der Wärme beim Uebergang aus Wasserstoff in Kohlensäure, so ist die am Thermomultiplicator im ersten Falle beobachtete Ablenkung

$$S_1 = C\left(\frac{n^2}{\varrho^2} - \frac{1}{r^2}\right);$$

im zweiten Falle

$$S_2 = C\left(\frac{1}{\varrho^2} - \frac{n^2}{r^2}\right)$$

und aus beiden folgt

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{n^2 r^2 - \varrho^2}{r^2 - n^2 \varrho^2} \dots\dots\dots (1).$$

Wird nun die Säule um eine genau gemessene Grösse y dem Würfel I genähert, und werden dann die Ablenkungen S_3 und S_4 beobachtet, so ist

$$\frac{S_3}{S_4} = \frac{n^2 (r + y)^2 - (\varrho - y)^2}{(r + y)^2 - n^2 (\varrho - y)^2} \dots (2).$$

Nimmt man nun zu diesen beiden Gleichungen noch die dritte, wonach $r + \varrho$ gleich ist dem genau messbaren Abstand der beiden strahlenden Flächen weniger dem ebenfalls genau messbaren Abstand der beiden Flächen der Thermosäule, so genügen die drei Gleichungen, um aus ihnen die Werthe r und ϱ und den Brechungsexponenten n zu berechnen.

Aus den Versuchen von Quintus Icilius ergibt sich nun, wenn man n in der angegebenen Weise mit Berücksichtigung einiger Correctionen wegen der Reflexionen an den verschiedenen Steinsalzplatten berechnet, ein von dem Dulong'schen Werthe für den relativen Brechungsexponenten zwischen Wasserstoff und Kohlensäure nicht sehr verschiedener Werth, im Mittel 1,000595 anstatt 1,000310, so dass diese Versuche eine experimentelle Bestätigung des Clausius'schen Satzes liefern[1]).

Unsere bisherigen Untersuchungen bezogen sich sämmtlich auf die Intensität der ausgestrahlten Wärme und deren Veränderung mit der Temperatur der strahlenden Körper. Es fragt sich nun noch, wie verhalten sich die ausgesandten Wärmen der Art nach, ändert sich mit der Temperatur der Körper die Art der ausgesandten Wärme, und wie.

Aus den Untersuchungen von Melloni über die Diathermansie haben wir an der betreffenden Stelle den Schluss gezogen, dass mit Steigerung der Temperatur eines Körpers ein Doppeltes eintritt, dass einmal die Intensität der ausgesandten Strahlen zunimmt, dass aber zugleich zu den Strahlen geringerer Brechbarkeit oder grösserer Wellenlänge auch solche kleinerer Wellenlänge hinzukommen. Dieser Schluss, den wir auch durch die bekannte Erfahrung bestätigt fanden, dass alle Körper, wenn sie bis zur Glühhitze erwärmt werden, erst rothes Licht und bei weiterer Erwärmung erst Licht kleinerer Wellenlängen aussenden, ist durch Versuche von Draper[2]) bestätigt

1) Die Rechnung von Quintus Icilius ist nicht ganz einwurfsfrei, da er annimmt, dass die Strahlung beider Würfel unter gleichen Umständen ganz gleich sei, eine Annahme, welche er nicht direkt geprüft hat. Im wesentlichen wird das Resultat indessen nicht dadurch beeinflusst.

2) *Draper*, Philosophical Magazin XXX (1847).

und noch näher dahin präcisirt worden, dass alle Körper bei derselben Temperatur dieselben Strahlen auszusenden beginnen. Draper fand nämlich, dass die verschiedenartigsten Substanzen, wie Kalk, Kupfer, Blei, Platin, Coaks bei derselben Temperatur anfangen leuchtende Strahlen auszusenden, als er sie zugleich in einem Flintenlauf erhitzte. Die Temperatur, bei welcher das Glühen eintrat, war ungefähr 525°.

Da nun gar kein besonderer Grund dafür vorhanden ist, weshalb gerade nur die ersten leuchtenden Strahlen von allen Körpern bei gleicher Temperatur ausgesandt werden, so sind wir gewiss berechtigt, aus dieser Beobachtung den Schluss zu ziehen, dass alle Körper bei einer und derselben Temperatur eine bestimmte Strahlenart auszusenden beginnen, dass also die Art der ausgesandten Strahlen nur von der Temperatur und nicht von der Natur eines Körpers abhängt.

Die Untersuchung des von dem glühenden Platin ausgesandten Lichtes mit dem Prisma lieferte dann den deutlichen Beweis, dass mit steigender Temperatur immer neue brechbarere Strahlen zu den frühern hinzukamen. Bei einer Temperatur von 655° erstreckte sich das Spectrum bis zur Linie *F* im Grün; bei 725° zeigte es sich schon mit einem kleinen Streifen Blau; bei 795° dehnte sich das Blau bis zur Linie *G* aus und die rothen Strahlen hatten so an Intensität zugenommen, dass auch die anfangs nicht sichtbare Partie zwischen den Linien *B* und *A* sichtbar wurde. Endlich bei 1170° war das Spectrum ebenso ausgedehnt wie das des Tageslichtes.

Dass die Qualität der ausgesandten Strahlen nur von der Temperatur, nicht von der Natur des ausstrahlenden Körpers abhängt, hat Knoblauch[1]) noch auf eine andere Weise gezeigt. Er erwärmte Metall, Holz, Porzellan, Leder und mehrere andere Substanzen auf 100° und stellte sie nach einander in solchen Entfernungen vor der Thermosäule auf, dass die von ihnen ausgestrahlte Wärme die Nadel des Galvanometers um die gleiche Anzahl Grade ablenkte. Dann schaltete er nach einander verschiedene diathermane Platten ein, als Glas, Alaun, Kalkspath und beobachtete wiederum die Ablenkung der Galvanometernadel. Dieselbe war dann wiederum für alle Wärmequellen bei demselben Zwischenmittel dieselbe. Er stellte z. B. die Wärmequellen so auf, dass die Galvanometernadel um 35° abgelenkt wurde. Wurde dann eine Alaunplatte eingeschaltet, so ging bei allen Wärmequellen die Nadel auf 3°,95 zurück, bei rothem Glase auf 10°,2, bei Gyps auf 8°,75 und so bei allen Zwischenmitteln.

Daraus folgt sogar, dass bei allen diesen Substanzen in dem bei 100° ausgesandten Strahlenbündel nicht nur dieselben Wärmearten vorhanden waren, sondern dass sie auch in dem gleichen Verhältnisse vorhanden waren, dass alle die von den verschiedenen Körpern ausgehenden Strahlen genau die gleiche Zusammensetzung hatten. Das gilt jedoch nicht allgemein, wie schon aus den in der Lehre vom Lichte mitgetheilten Erscheinungen hervorgeht, welche Flammen darbieten, in denen verschiedene Stoffe glühen. Die Farben, welche solche Flammen zeigen, beweisen, dass bei gleicher Temperatur die verschiedenen Substanzen die Strahlen verschiedener Wellenlängen in sehr verschiedenen Verhältnissen aussenden. De la Provostaye

---

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.

und Desains[1]) haben dieses auch durch folgenden einfachen Versuch direkt gezeigt. Die Vorderseite eines grossen kupfernen Gefässes wurde halb mit Zinnober, halb mit Kienruss bedeckt und dann auf 173° erwärmt. Das Verhältniss der direkt vom Zinnober und vom Kienruss ausgestrahlten Wärme war 87 zu 100. Durch eine dünne Glasplatte gingen die beiden Wärmen nur im Verhältniss 67 zu 100. Daraus ergibt sich, dass diese Wärmestrahlungen verschieden zusammengesetzt waren, dass die Intensität der durch Glas hindurchgehenden Strahlen in dem vom Kienruss ausgehenden Bündel grösser war. Unrecht würde es jedoch sein, daraus, wie De la Provostaye und Desains wollen, zu schliessen, dass die verschiedenen Körper bei gleicher Temperatur überhaupt sehr heterogene Strahlen aussenden.

Wie man aus dem Vorigen sieht, sind unsere Kenntnisse über die Emission noch sehr mangelhaft, man kennt nur den mittlern Werth des Emissionsvermögens einer Anzahl von Körpern, bezogen auf dasjenige des Russes innerhalb enger Temperaturgrenzen, und weiss, dass die verschiedenen Körper bei derselben Temperatur die verschiedenen Wärmearten auszusenden beginnen. Das Problem der Emission verlangt die Kenntniss, wie sich die Intensität der Strahlung der einzelnen Wärmearten mit der Temperatur ändert; erst wenn diese gegeben ist, kann man das Emissionsvermögen der Körper bei einer bestimmten Temperatur erhalten; dasselbe ist die Summe der einzelnen Emissionsvermögen für die verschiedenen Wärmearten.

§. 27.

Absorption der Wärme. Wenn ein Körper von Wärmestrahlen getroffen wird, so werden dieselben zum Theil regelmässig oder unregelmässig reflectirt, zum Theil dringen sie in den Körper hinein. Bei den diathermanen Körpern pflanzt sich diese eindringende Wärmemenge zum Theil nach demselben Gesetze durch den Körper fort, nach welchem sie sich in der Luft fortpflanzte, zum Theil wird sie aber in dem Körper festgehalten; bei den adiathermanen Körpern tritt gar keine Wärme durch den Körper hindurch, sie wird sämmtlich im Innern der Körper festgehalten, sie wird absorbirt.

Die absorbirte Wärme zeigt sich darin, dass die der Wirkung von Wärmestrahlen ausgesetzten Körper sich allmählich erwärmen und zwar in dem Maasse stärker erwärmen, als sie mehr Wärme absorbiren. Das Steinsalz, welches fast vollkommen diatherman ist, erwärmt sich unter Wirkung der Wärmestrahlen fast gar nicht, schwarzes Glas dagegen, welches nur wenige Strahlen durchlässt, erwärmt sich sehr merklich. Es folgt daraus, dass die Erwärmung der Körper unter dem Einflusse der Strahlung eine Wirkung der absorbirten Wärme ist. Wie aber diese Wirkung der Wärmestrahlung zu Stande kommt, das lässt sich nicht eher entscheiden, als bis man weiss, was denn überhaupt die Wärme ist, worin sich ein wärmerer Körper von einem kältern unterscheidet. Sicher ist es

---

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Comptes Rendus T. XXXIV. Poggend. Ann. Bd. LXXXVI.

aber, dass die in den Körper eindringende Wärme ihrer Natur nach geändert wird; denn die Wärme zeigt nach der Absorption ein ganz anderes Verhalten als vorher.

Zunächst pflanzt sich dieselbe nach ganz andern Gesetzen fort; die strahlende Wärme breitet sich mit einer Geschwindigkeit aus, welche für irdische Dimensionen fast unmessbar ist; die Wärme im Innern der Körper dagegen pflanzt sich sehr viel langsamer, in manchen kaum messbar, fort.

Ferner, die erwärmten Körper strahlen ebenfalls wieder Wärme aus, die Qualität der von ihnen ausgesandten Wärme ist jedoch durchaus unabhängig von derjenigen der absorbirten Wärme, welche die Erwärmung veranlasst hat. Ausgedehnte Untersuchungen von Knoblauch [1]) haben gezeigt, dass die Wärme, welche ein Körper ausstrahlt, ganz dieselbe ist, mag er durch die Strahlung einer Lampe oder eines Leslie'schen Würfels oder dadurch erwärmt sein, dass er in Berührung mit einer Wärmequelle war.

Daraus ergibt sich unzweifelhaft, dass die absorbirte Wärme im Innern der Körper eine Aenderung erfahren hat, dass sie nicht mehr in einer schwingenden Bewegung des Aethers besteht, welcher das Innere des Körpers, wie wir schon früher sahen, ausfüllt.

Da es nun aber nach dem Vorigen nicht zweifelhaft sein kann, dass die strahlende Wärme in einer schwingenden Bewegung des Aethers besteht, so können wir aus mechanischen Principien eine Hypothese über den Vorgang der Absorption bilden, welche uns die erwähnten Thatsachen unter einem allgemeinen Gesichtspunkt vereinigt. Die Wirkung der strahlenden Wärme auf die Körper kann nur darin bestehen, dass die schwingenden Aethertheilchen mit den Molekülen der Körper zusammenstossen, an dieselben einen Theil ihrer Bewegung abgeben und sie dadurch ebenfalls in schwingende Bewegung um ihre Gleichgewichtslage versetzen. Nehmen wir nun an, dass die Erwärmung eines Körpers überhaupt in der Erregung oder Verstärkung schwingender Bewegung der Moleküle besteht, so ist die Erscheinung, dass durch Absorption von Wärmestrahlen die Körper erwärmt werden, leicht verständlich; dann ist es aber auch zugleich klar, dass die Wärme im Innern der Körper, welche in einer ganz andern Bewegung ihren Grund hat, sich nach andern Gesetzen fortpflanzt, und zugleich, dass die ausgestrahlte Wärme in durchaus keiner Beziehung zu der absorbirten steht, da die ausgestrahlte Wärme nur abhängen kann von der Bewegung der Körpermoleküle. Ob diese Hypothese über den Vorgang der Absorption zulässig ist, wird dadurch zu entscheiden sein, ob die Annahme über dasjenige, was die Erwärmung der Körper bedingt, gemacht werden kann. Darüber werden uns die Untersuchungen des nächsten Kapitels Aufschluss geben; zunächst haben wir die Absorptionserscheinungen selbst zu untersuchen.

Wenn auf einen Körper, den wir der Einfachheit wegen als adiatherman voraussetzen wollen, eine Wärmemenge Q auftrifft, so wird von demselben eine gewisse Wärmemenge Q' absorbirt, das Verhältniss

$$\frac{Q'}{Q} = A$$

1) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. LXX.

ist dann das Absorptionsvermögen des Körpers. Es fragt sich nun, von welchen Umständen hängt dasselbe ab.

Zunächst ist nach dem Frühern klar, dass für einen und denselben Körper das Absorptionsvermögen abhängig ist von der Beschaffenheit der Oberfläche desselben, denn die auffallende Wärmemenge theilt sich in reflectirte, RQ, diffundirte DQ und in die absorbirte, sie ist also gleich

$$Q = Q\,(R + D + A).$$

Glänzend spiegelnde Oberflächen werden daher bewirken, dass ein Körper nur wenig Wärme absorbirt, und ebenso werden alle diejenigen Körper, deren Oberflächen die Wärme stark diffus zurückwerfen, nur wenig Wärme absorbiren.

Das Absorptionsvermögen der Körper wird ferner verschieden sein, je nach der Natur der die Körper treffenden Wärmestrahlen, da wir aus den Versuchen von Melloni und Knoblauch wissen, dass alle Körper im Allgemeinen die verschiedenen Wärmearten in verschiedenem Maasse diffus zurückwerfen. Bleiweiss z. B. diffundirt in hohem Grade die hellen Strahlen, welche von einer Flamme nach Vorsetzung eines Glases zu demselben kommen; die Strahlen von glühendem Platin diffundirt es viel schwächer und die dunklen Strahlen eines erhitzten Kupferbleches kaum merklich mehr als Russ. Daraus folgt, dass Bleiweiss leuchtende Strahlen nur wenig, dagegen dunkle Wärmestrahlen in hohem Maasse absorbirt.

Melloni[1]) wies dieses auch durch folgenden einfachen Versuch direkt nach. Er bedeckte die eine Fläche einer Thermosäule mit Russ, die entgegengesetzte mit Bleiweiss. Zunächst stellte er dann der schwarzen Fläche verschiedene Wärmequellen gegenüber und beobachtete die Ablenkung der Galvanometernadel. Darauf wandte er die mit Bleiweiss bedeckte Seite denselben Wärmequellen zu und fand dann die Ablenkungen der Magnetnadel nicht nur sehr von den vorhin beobachteten verschieden, sondern auch, dass sie zu den erstern in einem sehr verschiedenen Verhältniss standen. Dunkle Wärmequellen erwärmten die Thermosäule jetzt fast ebenso stark wie vorhin, leuchtende Strahlen, so diejenigen der Sonne, nachdem sie durch eine Alaunplatte gegangen waren, beeinflussten die Thermosäule kaum merklich.

Nur eine Substanz absorbirt die Wärmestrahlen aller Farben gleich stark, ebenso die hellen als die dunklen Strahlen, nämlich der Russ, er ist, da er die Wärme ebenso wenig als das Licht nach den §. 22 angeführten Versuchen merklich diffundirt, ebenso in Bezug auf die Wärme ein schwarzer Körper als in Bezug auf das Licht. Daraus ergibt sich die Wichtigkeit des Russes für das Studium der strahlenden Wärme; wir können nämlich nur die Angaben solcher Thermoskope der Intensität der sie treffenden Strahlen proportional setzen, deren auffangende Flächen mit Russ bedeckt sind. Bei jeder andern Fläche hängen die Angaben des Thermoskopes nicht nur von der Intensität, sondern auch von der Qualität der Strahlen ab, welche das Thermoskop treffen.

Wie eine direkte Messung des Emissionsvermögens äusserst schwierig

---

1) *Melloni*, Bericht von Biot über die Arbeiten von Melloni an die Pariser Akademie. Poggend. Ann. Bd. XXXIX.

ist, so auch diejenige des Absorptionsvermögens der Körper für Wärme; man hat sich daher im Allgemeinen damit begnügt, das Absorptionsvermögen der verschiedenen Substanzen mit einander zu vergleichen. Da nun der Russ, wie er das stärkste Emissionsvermögen hat, so auch das stärkste Absorptionsvermögen hat, so hat man stets das Verhältniss des Absorptionsvermögens der Körper zu demjenigen des Russes aufgesucht und indem man letzteres als 1 setzt, diese Verhältnisszahl als das Absorptionsvermögen der Körper bezeichnet.

Die ersten Versuche dieser Art rühren von Leslie[1]) her; er stellte einen mit kochendem Wasser gefüllten Metallwürfel einem Hohlspiegel gegenüber, in dessen Brennpunkt sich die Kugel eines Luftthermometers befand, welche mit den zu untersuchenden Substanzen überzogen war. Bezeichnen wir den Ueberschuss der Temperatur, welche die Thermometerkugel annahm über diejenige der Umgebung, als sie mit Russ überzogen war, mit t_1 und das Absorptionsvermögen des Russes mit A_1, bezeichnen wir ferner denselben Temperaturüberschuss, als die Kugel mit einer andern Substanz bedeckt war, mit t und das Absorptionsvermögen dieser Substanz mit A, so nahm Leslie an, dass

$$\frac{A}{A_1} = \frac{t}{t_1}.$$

Diese Annahme ist indess unrichtig; denn der bestimmte Temperaturüberschuss des Thermometers wird dadurch erreicht, dass es in der Zeiteinheit ebenso viel Wärme abgibt, als es erhält. Bezeichnet Q die auf das Thermometer fallende Wärmemenge, so ist die absorbirte Menge in den beiden Fällen

$$QA \qquad QA_1.$$

Sind E und E_1 die Emissionsvermögen der mit den Substanzen bestrichenen Thermometerkugel, so sind die von derselben ausgestrahlten Wärmemengen in den beiden Fällen

$$SEt \qquad SE_1t_1.$$

Daraus folgt

$$\frac{A}{A_1} = \frac{E}{E_1} \cdot \frac{t}{t_1}.$$

Der Temperaturüberschuss t ändert sich also nicht nur mit dem Absorptionsvermögen, sondern auch mit dem Emissionsvermögen der Thermometerkugel.

Melloni[2]) wandte ein anderes Verfahren an. Er nahm eine dünne Kupferscheibe, etwas grösser als die Oeffnung des konischen Reflectors an der Thermosäule, überzog sie auf der einen Seite mit Russ, auf der andern Seite mit der zu untersuchenden Substanz, und befestigte sie dicht vor dem Reflector, mit der geschwärzten Seite der Thermosäule zugewandt. Darauf liess er auf die Scheibe die Strahlen einer Wärmequelle fallen, dieselben trafen die zu untersuchende Substanz und wurden von ihr absorbirt. In Folge der Absorption erwärmt sich die Platte, erreicht nach einiger Zeit

1) *Leslie,* Inquiry on the nature of heat. London 1804.
2) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.

ein Maximum der Temperatur, und strahlt dann gegen die Thermosäule aus. Da nun gegen die Thermosäule in allen Fällen die schwarze Russschicht ausstrahlt, so könnte man auf den ersten Blick glauben, dass das Absorptionsvermögen der auf der einen Seite aufgetragenen Substanz der grössten Ablenkung der Galvanometernadel, somit also dem Temperaturüberschuss der Scheibe über diejenige der Umgebung zur Zeit des Maximums proportional sei. Eine genauere Betrachtung zeigt indess, dass dem nicht so ist. Das Temperaturmaximum wird eintreten, wenn die von der Scheibe aufgenommene Wärmemenge der abgegebenen gleich ist. Bezeichnen wir die dieselbe treffende Wärmemenge mit Q, das Ausstrahlungsvermögen des Russes mit E_1, der Substanz mit E und die Oberfläche der einen Scheibenseite mit S, so ist die Bedingungsgleichung des Temperaturmaximums

$$Q\,A = S\,(E + E_1)\,t,$$

worin t den Ueberschuss der Temperatur der Scheibe über diejenige der Umgebung zur Zeit des Maximums bedeutet. Ist die Scheibe auf beiden Seiten mit Russ bedeckt, so ist die Bedingung des Maximums

$$Q\,A_1 = 2\,S E_1\,t_1,$$

demnach

$$\frac{A}{A_1} = \frac{E + E_1}{2\,E_1}\,\frac{t}{t_1}.$$

Die Versuche reichen indess hin, um im Allgemeinen die Aenderungen der Absorptionsvermögen bei den verschiedenen Körpern aus den Verhältnissen $\frac{t}{t_1}$ zu charakterisiren, und das war es auch, was Melloni mit diesen Versuchen bezweckte. Die von Melloni beobachteten Verhältnisse $\frac{t}{t_1}$ sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Substanzen	Locatelli's Lampe	Glühendes Platin	Kupfer 400°	Kupfer 100°
Russ	100	100	100	100
Tusch	96	95	87	85
Bleiweiss	53	56	89	100
Hausenblase	52	54	64	91
Gummilack	43	47	70	72
Metallfläche	14	13,5	13	13

Es ergibt sich somit, dass das Absorptionsvermögen der verschiedenen Körper gegen dieselben Wärmestrahlen, und derselben Körper gegen verschiedene Wärmestrahlen ein sehr verschiedenes ist. Das Verhältniss der Absorptionsvermögen derselben Körper für verschiedene Wärmestrahlen wird sogar durch obige Zahlen genau gemessen. Denn da das Emissionsvermögen der Platte bei den geringen Temperaturverschiedenheiten derselben constant ist, wenn sie mit denselben Substanzen bedeckt ist, so sind die Bedingungsgleichungen für die Temperaturmaxima, wenn die Wärmemenge Q

verschiedener Strahlenarten dieselbe treffen, und A, A' die verschiedenen Absorptionsvermögen sind,

$$QA = S(E + E_1) \,.\, t$$
$$QA' = S(E + E_1) \,.\, t'$$

und daraus

$$\frac{A}{A_1} = \frac{E + E_1}{2E_1} \cdot \frac{t}{t_1}; \quad \frac{A'}{A_1} = \frac{E + E_1}{2E_1} \cdot \frac{t'}{t_1},$$

oder

$$A : A' = \frac{t}{t_1} : \frac{t'}{t_1}.$$

Das Absorptionsvermögen des Bleiweisses für die verschiedenen Wärmestrahlen verhält sich also strenge wie 53 : 56 : 89 : 100, es nimmt also immer mehr zu, je weniger brechbar die Wärmestrahlen sind, welche das Bleiweiss treffen.

Genaue Bestimmungen des Absorptionsvermögens einer Anzahl von Körpern, bezogen auf jenes des Russes, haben erst De la Provostaye und Desains[1]) nach einer Methode ausgeführt, welche ganz exakt ist.

Wenn ein Thermometer in einer Umgebung von bestimmter Temperatur unter der Einwirkung einer constanten Wärmequelle einen stationären Zustand annimmt, so ist die Wärmemenge, welche es in der Zeiteinheit erhält, genau gleich derjenigen, welche es an seine Umgebung abgibt. Die Wärmemenge, welche das Thermometer erhält, ist dann proportional dem Absorptionsvermögen der dasselbe bedeckenden Substanz oder gleich $Q \,.\, A$. Wenn nun die Wärmequelle von dem Thermometer aus nur unter einem kleinen Winkel erscheint, so darf man die von dem Thermometer abgegebene Wärmemenge gleich derjenigen setzen, welche es abgeben würde, wenn die Wärmequelle nicht vorhanden wäre, also auch die Stelle, welche die Wärmequelle einnimmt, die Temperatur der sonstigen Umgebung hätte. Diese Wärmemenge ist nun aber offenbar gleich der Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers multiplicirt mit der Wärmemenge, $P \,.\, c$, welche das Thermometer abgibt, wenn es sich um 1^0 abkühlt. Nun ist die Abkühlungsgeschwindigkeit nach §. 26

$$V = \frac{SE}{Pc} \cdot t_0,$$

es ist daher

$$Q \,.\, A = P \,.\, c \,.\, V.$$

Da nun die Temperatur des Thermometers bei allen diesen Versuchen nur wenige Grade höher war als diejenige der Umgebung, so kann man die Abkühlungsgeschwindigkeit aus der beobachteten Erkaltung in der Zeit x nach §. 26 aus der Gleichung

$$t = t_0 \, e^{-\frac{SE}{Pc} \cdot x}$$

oder

$$\frac{SE}{Pc} = \frac{\log t_0 - \log t}{x \cdot \log e}$$

berechnen.

---

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXX. Krönig's Journal für Physik etc. des Auslandes Bd. I.

Man erwärmt zu dem Ende das mit der zu untersuchenden Substanz bedeckte Thermometer bis zu jener Temperatur t_0, welche die Versuche als diejenige ergeben haben, welche durch die Strahlung der Wärmequelle erreicht wird, lässt in Abwesenheit der Wärmequelle erkalten, und berechnet V.

Bedeckt man dann dasselbe Thermometer mit Russ, und stellt dieselben Versuche an, so erhält man ganz ebenso für das mit Russ bedeckte Thermometer

$$Q \cdot A_1 = P \cdot c \cdot V_1$$

und daraus

$$A = A_1 \cdot \frac{V}{V_1}.$$

Dass zu den Versuchen benutzte Thermometer wurde in eine Hülle eingeschlossen, deren Temperatur bekannt war. Die eine Seite derselben war mit einer Glaslinse versehen, in deren Brennpunkt sich das Thermometer befand, und durch welche die Wärmestrahlen eintraten. Um genau die Temperatur des Maximums t_0 zu bestimmen, wurde so verfahren, dass man zunächst das Thermometer sich erwärmen liess und die Temperatur t'_0 beobachtete, bis zu welcher es stieg. Darauf wurde es durch Annäherung eines glühenden Stabes etwas weiter erwärmt und die Temperatur t''_0 beobachtet, bis zu welcher es unter stetiger Wirkung der Wärmequelle fiel. Waren diese beiden Temperaturen einander nicht gleich, so wurde aus denselben das Mittel genommen.

Folgende Tabelle enthält die von den beiden Physikern erhaltenen Resultate:

Substanzen	Absorptionsvermögen für Sonnenwärme	Absorptionsvermögen für Lampenwärme
Russ	100	100
Platinmohr	—	100
Zinnober	—	28,5
Bleiweiss	19	21
Silber als Pulver	—	21
Blattsilber	7,5	—
Blattgold	13,0	4,0.

Diese Zahlen geben nicht das absolute Absorptionsvermögen, sondern das der Körper bezogen auf das des Russes als 1, d. h. wenn Russ 100 absorbirt, so absorbiren Blattsilber 7,5, Gold 13,0 der auf sie fallenden Sonnenwärme. Da indess das Absorptionsvermögen des Russes fast geich 1 ist, so können diese Zahlen von dem absoluten Absorptionsvermögen sich nur wenig unterscheiden. Das beweisen auch folgende Angaben von De la Provostaye und Desains[1]) über das absolute Absorptionsvermögen einer grossen Zahl Metalle. Dasselbe wurde aus dem Reflexionsvermögen der Metalle berechnet, indem sie voraussetzten, dass spiegelnde Metalle keine Wärme diffus reflectiren, also berechnet nach der Gleichung

$$A = 1 - R.$$

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXX. Krönig's Journal Bd. I.

Der Einfallswinkel, für welchen die reflectirten Intensitäten bestimmt waren, wich nur wenig von 0^0 ab.

Es sind darnach die Absorptionsvermögen von:

Substanzen	Für die Wärme der			
	Sonne	Argand's Lampe	Locat. Lampe	Kupfer 400°
Stahl	0,42	0,34	0,175	—
Spiegelmetall	0,34	0,30	0,145	—
Platin	0,39	0,30	0,17	0,105
Zink	—	0,32	0,19	—
Zinn	—	0,32	0,15	—
Messing	—	0,16	0,07	0,055
Gold	0,13	—	0,045	0,045
Plattirt. Silber	0,08	0,035	0,025	—

Wie man sieht, stimmen die für Gold und plattirtes Silber erhaltenen Zahlen vollständig mit denen der obigen Tabelle überein.

§. 28.

Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen. In den bisherigen Untersuchungen über die Wärmeausstrahlung haben wir gesehen, dass ein Körper so lange Wärme ausstrahlt, als ihm ein anderer kälterer gegenübersteht, dass die Ausstrahlung um so stärker ist, als seine Temperatur höher ist wie diejenige der Umgebung, und schwächer wird, je mehr die Temperaturen einander gleich werden. Wenn andererseits ein Körper von einem andern Wärme erhält, so absobirt er von derselben einen Theil seinem Absorptionsvermögen gemäss, und seine Temperatur steigt, bis die von ihm absorbirte Wärmemenge gleich derjenigen ist, welche er in derselben Zeit an seine Umgebung abgibt. In einer Umgebung von niedrigerer Temperatur wird daher ein Körper so lange Wärme ausstrahlen, und die Umgebung so lange Wärme absorbiren müssen, bis die Temperatur beider gleich geworden ist. In einer Umgebung von derselben Temperatur kann also ein Körper, wie es auch die tägliche Erfahrung beweist, seine Temperatur nicht ändern.

Man kann indess den Strahlungsvorgang noch in einer andern Weise auffassen, welche der Natur der Strahlung jedenfalls angemessener ist.

Ohne auf die Natur der Emission näher einzugehen, ist es wohl unzweifelhaft, dass, wenn ein Körper eine solche Temperatur hat, dass er überhaupt Wellenbewegungen des Aethers veranlassen kann, er es dann nicht nur thuen wird, wenn ihm ein Körper niedrigerer Temperatur gegenübersteht, sondern immer, auch dann, wenn ihm ein wärmerer Körper oder ein Körper gleicher Temperatur gegenübersteht. Denn die Anwesenheit eines andern Körpers kann im Verhältniss des erstern zu dem ihn umgebenden und erfüllenden Aether keine Aenderung herbeiführen; im Gegentheil, so lange die Ursache der Aetherschwingungen, welche wir als Wärme empfinden, fortdauert, müssen auch diese selbst fordauern.

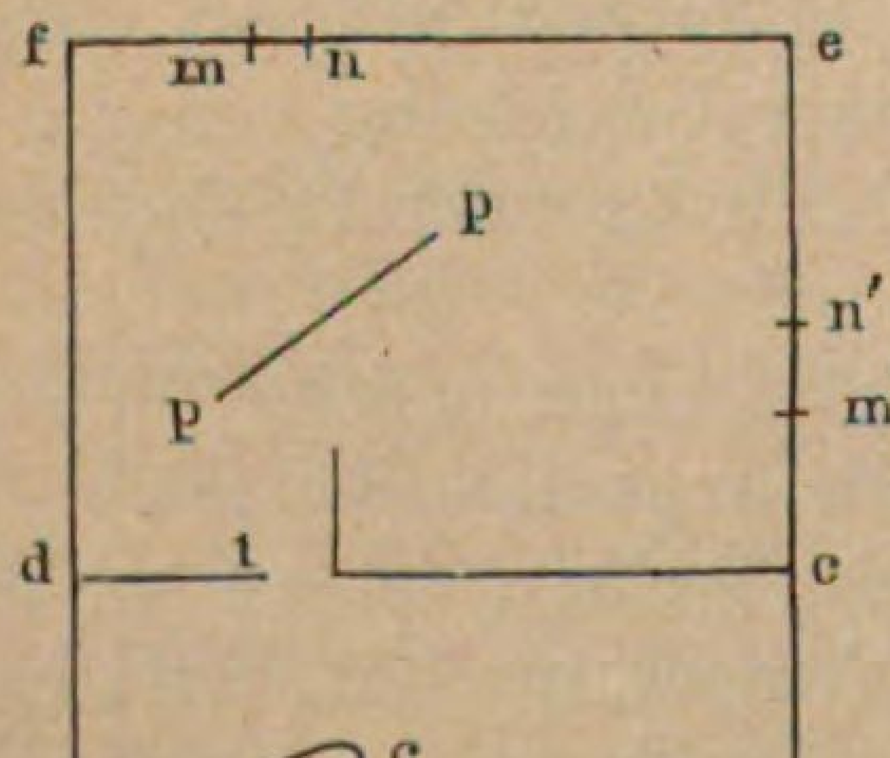
Die Intensität der Strahlung, welche ein Körper aussendet, wird dann nach dieser Auffassungsweise eine Funktion der Temperatur sein, und zwar möglicherweise für die Strahlen verschiedener Wellenlänge eine verschiedene Funktion der Temperatur; alle diese Funktionen haben aber jedenfalls das gemeinsam, dass ihre Werthe mit steigender Temperatur grösser werden.

In einer Umgebung von niedrigerer Temperatur erkaltet ein Körper dann deshalb, weil er an seine Umgebung eine grössere Wärmemenge abgibt, als er von ihr erhält, er erwärmt sich in wärmerer Umgebung, weil er mehr Wärme von aussen empfängt, als er nach aussen abgibt; diese Differenzen sind es, welche wir mit unsern Apparaten beobachten; werden dieselben gleich Null, so können uns unsere Apparate keine Auskunft geben, da an ihnen sich dann keine Aenderungen zeigen. In einer Umgebung gleicher Temperatur, in der ein Körper seine Temperatur nicht ändert, muss nun aber diese Differenz gleich Null sein, deshalb entzieht sich dann die Strahlung unserer Beobachtung.

Diese Anschauungsweise der Strahlung führt in consequenter Durchführung zu dem im §. 41 des zweiten Theiles bereits angeführten Kirchhoff'schen Satze, nach welchem das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für Licht und Wäme, wenn beide Vermögen auf dieselbe Wellenlänge bezogen werden, für alle Körper bei ein und derselben Temperatur dasselbe sei[1]). Wir haben damals mit Zugrundelegung einer bestimmten Anschauung über den Vorgang der Emission diesen Satz plausibel gemacht, wegen des Beweises desselben indess auf diese Stelle verwiesen. Es bedarf nämlich, wie Kirchhoff gezeigt hat[2]), gar keiner nähern Kenntniss des Vorganges der Emission oder Absorption zum Beweise dieses Satzes, er folgt ohne weiteres aus der Thatsache, dass ein Körper in einer Umgebung gleicher Temperatur seine Temperatur nicht ändert, in Verbindung mit der soeben angeführten Anschauung der Strahlung.

Nach dieser Anschauungsweise rührt die Unveränderlichkeit der Temperatur eines solchen Körpers daher, dass er genau dieselbe Wärmemenge an seine Umgebung abgibt, welche er von derselben wieder erhält; wir können sogar noch weiter sagen, dass das Temperaturgleichgewicht nur dann bestehen kann, wenn die Wärmemenge, welche der Körper zu irgend einem Flächenstücke der Umgebung sendet, gleich ist der Wärmemenge, welche er von demselben zurück erhält. Um zunächst diesen Satz nachzuweisen, denken wir uns einen Körper c Fig. 45, der weder Wärme durchlässt, noch reflectirt, sondern alle auf ihn fallende Wärme absorbirt, also einen nach der schon im zweiten Bande angewandten Bezeichnung vollkommen schwarzen Körper, dessen sonstige Beschaffenheit im Uebrigen gleichgültig ist, in einer Hülle $abcd$, welche ebenfalls vollkommen

Fig. 45.



1) Man sehe Bd. II. p. 232.
2) *Kirchhoff*, Poggend. Ann. Bd. CIX.

schwarz ist und nach aussen weder Wärme abgibt, noch auch Wärme empfängt. Körper und Hülle werden dann bald ihre Temperaturen ausgleichen und von da an wird die Temperatur constant sein. Jenseits der Hülle *abcd* denke man sich eine zweite ebensolche *cefd*, ebenfalls vollkommen schwarz und von der gleichen Temperatur. Nun werde in die Fläche *cd* eine sehr, strenge genommen unendlich, kleine Oeffnung 1 angebracht, so wird durch diese eine gewisse Wärmemenge zu der Fläche *ef* strahlen, ein Stück von dieser Fläche treffen und dort vollständig absorbirt werden. Dafür wird aber die Fläche *mn* Wärme durch 1 nach *c* senden, die von *c* vollständig absorbirt wird; da das Gleichgewicht der Temperatur nicht gestört wird, so folgt zunächst, dass die gesammte Wärmemenge, welche der Körper *c* empfängt, auch jetzt noch gleich derjenigen ist, welche er aussendet. Nun denke man sich die Fläche *mn* ersetzt durch einen vollkommen spiegelnden, das heisst Wärme weder durchlassenden noch absorbirenden Hohlspiegel, dessen Mittelpunkt in den Mittelpunkt der Oeffnung 1 fällt. Auch dann muss, da alles dieselbe Temperatur hat und keine Wärme entweichen kann, die Temperatur des ganzen Systemes dieselbe bleiben, also der Körper *c* so viel Wärme empfangen, als er aussendet. Da aber der Körper *c* jetzt genau dieselben Strahlen aussendet als in dem vorigen Falle, in welchem in *mn* die schwarze Fläche war, so muss er auch genau dieselbe Menge wieder erhalten. In dem zuletzt betrachteten Falle erhält nun aber der Körper *c* jene Wärme nicht, welche ihm vorher die schwarze Fläche *mn* durch die Oeffnung 1 zusandte, dafür erhält er aber in Folge der Spiegelung alle die Strahlen wieder, welche er selbst durch die Oeffnung 1 zur Fläche *mn* ausgesandt hat; es müssen somit die beiden Wärmemengen gleich sein, oder allgemein diejenige Wärmemenge, welche der Körper zu irgend einem Flächenstücke der Umgebung sendet, muss genau gleich sein jener, welche er von demselben Flächenstücke der Umgebung erhält. Da wir nun über die Natur und Gestalt des Körpers *c* keine andere Voraussetzung gemacht haben, als dass er vollkommen schwarz sei, so gilt der Satz allgemein für alle schwarzen Körper.

Wir können nun aber noch weiter beweisen, dass für vollkommen schwarze Körper das Temperaturgleichgewicht nur dann bestehen kann, wenn jene Gleichheit besteht für die Strahlen gleicher Wellenlänge, das heisst, wenn der Körper *c* nach *mn* genau so viel Strahlen irgend einer Wellenlänge λ sendet, als er auch von dorther erhält.

Um dieses nachzuweisen sei $e\,d\lambda$ die Strahlenmenge einer bestimmten Wellenlänge λ, welche der Körper *c* durch die Oeffnung 1 zur Fläche *mn* sendet, worin e, welches wir mit Kirchhoff das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers *c* nennen wollen, eine Funktion der Wellenlänge ist und ausserdem von der Lage und Grösse der Oeffnung 1 und der Fläche *mn* abhängt. Die gesammte Wärmemenge, welche von dem Körper *c* aus durch die Oeffnung 1 zur Fläche *mn* hindringt, ist dann die Summe der Werthe $e\,d\lambda$ für alle möglichen zwischen 0 und ∞ liegenden Werthe der Wellenlängen λ, oder gleich $\int_0^\infty e\,d\lambda$.

Wir denken uns nun in den Weg der durch 1 nach *mn* dringenden Strahlen eine Platte *pp* so aufgestellt, dass das virtuelle Bild der Oeffnung *mn*

in der schwarzen Wand cc in $m'n'$ liegt, was jedenfalls möglich ist, da die Lage der Wand cc ganz willkürlich ist. Die Platte pp sei so dünn, dass sie in den sichtbaren Strahlen die Farben dünner Blättchen zeigt, sie habe einen von 1 nur unendlich wenig verschiedenen Brechungsexponenten, und sei so beschaffen, dass sie gar keine Wärme absorbirt, sondern alle sie treffende Wärme entweder durchlässt oder reflectirt, und dass sie auch gar keine Wärme aussendet. Das Temperaturgleichgewicht wird dadurch nicht gestört; da nun ausserdem die von c ausgestrahlte Wärme nicht dadurch geändert ist, so muss auch die nach c zurückkommende Wärme noch dieselbe sein. Von der von mn herkommenden Wärme wird aber jetzt ein Theil an pp nach df reflectirt, so dass nur eine gewisse Menge S derselben durch 1 zu c kommt; dafür gelangt aber jetzt auch eine gewisse Menge Q der von $m'n'$ ausgehenden Wärme durch Reflexion an pp nach c, und es folgt aus dem Temperaturgleichgewicht, dass

$$S + Q = \int_0^\infty e d\lambda.$$

Nun sei in $m'n'$ anstatt der schwarzen Fläche ein vollkommen spiegelnder Hohlspiegel angebracht, dessen Mittelpunkt im Mittelpunkte des virtuellen Bildes liegt, welches pp von der Oeffnung 1 entwirft. Das Gleichgewicht der Temperatur kann dadurch nicht gestört werden. Durch Fortnahme der schwarzen Fläche $m'n'$ ist nun aber dem Körper c die Wärmemenge Q entzogen, es muss deshalb die durch Spiegelung an dem dort jetzt angebrachten Hohlspiegel zurückgeworfene und durch Reflexion an pp nach c gelangende Wärme gleich jener Wärmemenge Q sein. Die durch diese beiden Spiegelungen nach c gelangende Wärme setzt sich nun aus zwei Theilen zusammen. Zunächst gelangt eine gewisse von der Wand fd durch pp zum Spiegel gestrahlte Wärme nach ihrer dortigen und einer zweiten Reflexion an pp durch 1 nach c, sie sei gleich R. Dann aber wird ein Theil der von c durch 1 ausstrahlenden Wärme an pp nach $m'n'$ reflectirt. Diese Wärme wird in Folge der angenommenen Orientirung des Hohlspiegels und weil derselbe als vollkommen spiegelnd angenommen ist, in derselben Richtung und vollständig nach pp zurückgeworfen und von dort nach einer nochmaligen Reflexion zu c zurückgesandt. Setzen wir den Reflexionscoefficienten bei der gegebenen Lage und Dicke der Platte pp für Wärme von der Wellenlänge λ gleich r, so ist die zum Spiegel gelangende Wärmemenge $\int_0^\infty e d\lambda \,.\, r$; nach der Rückkehr vom Spiegel werden die Strahlen unter denselben Verhältnissen an pp reflectirt, sie werden also $\int_0^\infty e d\lambda \,.\, r^2$; und diese Menge ist es, welche nach c zurückkehrt. Diese Wärmemenge mit der vorhin als R bezeichneten zusammengenommen muss nun gleich Q sein, oder

$$\int_0^\infty e d\lambda \,.\, r^2 + R = Q.$$

Die Werthe von Q und R in dieser Gleichung können wir nun leicht durch e und r ausdrücken. Ist die Platte pp nicht vorhanden, so sendet mn

genau so viel Wärme durch 1 nach c, wie c durch 1 nach mn sendet, also $\int_0^\infty e\,d\lambda$. Durch Anbringen der Platte wird von dieser Wärme, da die Strahlen die Platte unter demselben Winkel treffen wie die von c herkommenden, gegen die Hülle hin reflectirt $\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r$. Diese Menge wird durch die von $m'n'$ herkommende, wenn in $m'n'$ eine schwarze Fläche ist, ersetzt, es ist demnach

$$Q = \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r.$$

Damit wird

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2 + R = \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r,$$

somit

$$R = \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r - \int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2 = \int_0^\infty e\,d\lambda\,r\,(1 - r).$$

Denken wir uns jetzt den Körper c durch einen andern schwarzen Körper von derselben Temperatur ersetzt, dessen Emissionsvermögen in der eben angegebenen Bedeutung für die Wellenlänge λ gleich e' sei, so dass also die von demselben durch die Oeffnung 1 ausgesandte Wärme gleich $\int_0^\infty e'\,d\lambda$ ist, so muss auch jetzt Gleichgewicht der Temperatur bestehen. Ist aber im Uebrigen die Anordnung ganz genau die zuletzt angenommene, so muss auch jetzt

$$\int_0^\infty e'\,d\lambda\,.\,r^2 + R = Q$$

sein. Daraus folgt aber unmittelbar

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,.\,r^2 - \int_0^\infty e'\,d\lambda\,.\,r^2 = \int_0^\infty (e - e')\,d\lambda \cdot r^2 = 0.$$

Der Werth von r hängt nach der Theorie der Farben dünner Blättchen (II. Bd. p. 371) und der Reflexion (II. Bd. p. 458) in ganz bestimmter Weise von der Dicke der Platte pp, der Wellenlänge der auf die Platte fallenden Strahlen, dem Einfallswinkel und dem Brechungsexponenten der Platte ab, wir können ihn schreiben

$$r = \varrho\,.\,\sin^2 \frac{\varDelta\,.\,\cos i'}{\lambda} \cdot 2\pi,$$

wenn $\varDelta$ die Dicke der Platte und i' der Brechungswinkel der Strahlen im Innern der Platte ist. Damit wird

$$\int_0^\infty (e - e')\,d\lambda\,.\,\varrho^2 \sin^4 \frac{\varDelta\,.\,\cos i'}{\lambda} \cdot 2\pi = 0.$$

Da nun diese Gleichung für jede Dicke $\varDelta$ der Platte bestehen muss, so muss für jeden Werth von λ

$$e = e'$$

sein. Es folgt das, wie Kirchhoff nachweist[1]), direkt aus der Form jener Summe, einerlei welche Funktion von λ das Emissionsvermögen e sein mag.

Es ergibt sich somit, dass wenn Temperaturgleichgewicht ist, ein vollkommen schwarzer Körper zu der Fläche mn genau so viel Wärme der bestimmten Wellenlänge λ sendet, als er von dieser Fläche erhält, da die Gleichheit des Emissionsvermögens, $e = e'$ für jede Wellenlänge λ bestehen muss.

Es ergibt sich aber aus jener Betrachtung, dass das Emissionsvermögen schwarzer Körper von ihrer sonstigen Natur und Beschaffenheit ganz unabhängig ist, dass das Emissionsvermögen in der §.26 ihm gegebenen Bedeutung bei schwarzen Körpern nur eine Funktion der Wellenlänge und der Temperatur ist. Bezeichnen wir nämlich mit J die Intensität der von der Flächeneinheit eines schwarzen Körpers in normaler Richtung ausgehenden Strahlen und mit w_1 und w_2 die Projectionen der Oeffnung 1 und der Fläche mn senkrecht zur Axe des nach mn gesandten Strahlenbündels und mit s den Abstand der Fläche mn von dem schwarzen Körper, so ist

$$e = J \cdot \frac{w_1 \cdot w_2}{s^2}$$

und die Grösse J hierin, welche lediglich von der Wellenlänge und der Temperatur des schwarzen Körpers abhängt, ist das, was wir §. 26 das normale Emissionsvermögen nannten. Wie wir sahen, unterscheidet sich das totale Emissionsvermögen von dem normalen nur durch einen constanten Coefficienten, so dass also das totale Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers nur von der Wellenlänge der ausgesandten Strahlen und der Temperatur des Körpers abhängt. Für eine gegebene Wellenlänge ist bei einer und derselben Temperatur das Emissionsvermögen aller schwarzen Körper dasselbe.

Mit Hülfe der bisher bewiesenen Sätze können wir jetzt das Verhältniss zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen für einen beliebigen Körper untersuchen. Wir denken uns zu dem Ende zunächst wieder die Anordnung wie zu Anfang, nur dass der Körper c kein schwarzer, sondern ein beliebiger ist. In der schwarzen Hülle $abcd$ wird dann, wenn alles dieselbe Temperatur hat, Temperaturgleichgewicht sein. Nun werde die Oeffnung 1 geöffnet, die Fläche mn sendet dann, wie vorher bewiesen wurde, die Menge $\int_0^\infty e\,d\lambda$ durch 1 zu dem Körper c. Ist nun A das Absorptionsvermögen dieses Körpers, so absorbirt derselbe von dieser Wärmemenge die Quantität $\int_0^\infty e\,d\lambda \,.\, A$. Der Rest oder $\int_0^\infty e\,d\lambda\ (1 - A)$ wird an c gegen die Hülle reflectirt und dort absorbirt. Bezeichnen wir nun das Emissionsvermögen des Körpers c, in dem Sinne, wie wir es für den schwarzen Körper mit e bezeichneten, mit E, so sendet der Körper c durch 1 zu mn die Menge $\int_0^\infty E\,d\lambda$. Ausserdem wird

1) *Kirchhoff*, Poggend. Ann. Bd. CIX. p. 281.

aber jetzt eine gewisse Wärmemenge, welche von der Hülle $abcd$ her auf den Körper c fällt, durch 1 nach mn reflectirt, sie sei $\int_0^\infty M d\lambda$. Da das Temperaturgleichgewicht durch das Oeffnen von 1 nicht gestört ist, so muss zunächst die durch 1 nach mn dringende Wärme gleich der von mn durch 1 zurückkehrenden Wärme sein, es muss also

$$\int_0^\infty e d\lambda \,.\, A + \int_0^\infty e d\lambda \,(1 - A) = \int_0^\infty E d\lambda + \int_0^\infty M d\lambda$$

sein. Da nun ferner auch die Temperatur des Körpers c ungeändert bleibt, so muss

$$\int_0^\infty e d\lambda \,.\, A = \int_0^\infty E d\lambda$$

und damit

$$\int_0^\infty e d\lambda \,(1 - A) = \int_0^\infty M d\lambda$$

sein.

Denken wir uns jetzt die Platte pp eingesetzt, so wird jetzt die durch 1 nach c dringende Wärme wieder in die beiden Theile S und $Q = \int_0^\infty e d\lambda \,.\, r$ zerlegt, von deren letzterem der Körper c die Menge $\int_0^\infty e d\lambda \,.\, r \,.\, A$ absorbirt. Wird nun in $m'n'$ wieder der Hohlspiegel eingesetzt, so wird dem Körper c diese Wärmemenge entzogen; da aber das Temperaturgleichgewicht auch dann bestehen muss, so muss dem Körper c durch Spiegelung genau so viel Wärme wieder zugeführt werden. Die durch Spiegelung zu c gelangende Wärme setzt sich nun aus drei Theilen zusammen.

1. Von der von c ausgesandten Menge $\int_0^\infty E d\lambda$ wird an pp die Menge $\int_0^\infty E d\lambda \,.\, r$ nach $m'n'$ und von dort nach pp zurück reflectirt; von pp kehrt dannn durch nochmalige Reflexion die Wärme $\int_0^\infty E d\lambda \,.\, r^2$ nach c zurück, von welcher $\int_0^\infty E d\lambda \,.\, r^2 \,.\, A$ absorbirt wird.

2. Von der durch 1 austretenden Menge $\int_0^\infty M d\lambda = \int_0^\infty e d\lambda \;(1 - A)$ wird durch zweimalige Reflexion an pp und einmalige an $m'n'$ die Menge $\int_0^\infty e d\lambda \,(1 - A) \,.\, r^2$ nach c zurückgesandt und von dieser dann $\int_0^\infty e d\lambda (1-A)$ $r^2 \,.\, A$ absorbirt.

3. Es gelangt jetzt gerade wie vorhin, als wir annahmen, c sei vollkommen schwarz, durch 1 nach c die Wärmemenge $R = \int_0^\infty e d\lambda \,(1 - r)\, r$,

von welcher $\int\limits_0^\infty e d\lambda\,(1-r)\,r\,.\,A$ absorbirt wird. Die Summe dieser drei Wärmemengen muss gleich derjenigen sein, welche durch Anbringen des Spiegels $m'n'$ dem Körper c entzogen ist, oder es muss

$$\int\limits_0^\infty E d\lambda\,.\,r^2 A + \int\limits_0^\infty e d\lambda\,(1-A)\,r^2\,A + \int\limits_0^\infty e d\lambda\,(1-r)\,r\,.\,A = \int\limits_0^\infty e d\lambda\, r A$$

sein. Indem wir diese vier Summen zusammenziehen und unter einem Summenzeichen vereinigen, wird

$$\int\limits_0^\infty d\lambda\,\{E r^2 A + e r^2 A - e r^2 A^2 + e r A - e r^2 A - e r A\} = 0$$

und indem wir in der Klammer die gleichen und mit entgegengesetzten Vorzeichen behafteten Glieder fortheben,

$$\int\limits_0^\infty d\lambda\,(E - eA)\,r^2 A = 0,$$

eine Gleichung, aus welcher mit Berücksichtigung des Werthes von r in derselben Weise, wie vorhin sich $e = e'$ ergab, mit Nothwendigkeit folgt, dass

$$E = e\,.\,A$$

$$\frac{E}{A} = e,$$

oder das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen für gegen die Fläche gleichgeneigte Strahlen derselben Wellenlänge und bei gleicher Temperatur genommen ist von der Natur der Fläche ganz unabhängig und für alle Körper dasselbe. Was aber für gegen die Fläche gleichgeneigte Strahlen gilt, gilt ebenso auch, wenn wir die Strahlen betrachten, welche die Fläche nach allen Richtungen aussendet und welche von allen Richtungen auf sie fallen, also für das Emissionsvermögen und das Absorptionsvermögen in den früher diesen Wörtern gegebenen Bedeutungen, vorausgesetzt, dass wir es für Strahlen derselben Wellenlänge und bei derselben Temperatur der Körper nehmen. Bedeuten deshalb jetzt E das Emissionsvermögen irgend eines beliebigen, e dasjenige eines schwarzen Körpers, A das Absorptionsvermögen des erstern Körpers bei einer und derselben Temperatur und für irgend eine Wellenlänge in dem §. 26 und 27 angenommenen Sinne, so gilt auch dann die Beziehung

$$\frac{E}{A} = e,\; E = e\,.\,A,$$

der Quotient aus dem Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen ist gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, oder das Emissionsvermögen eines beliebigen Körpers ist gleich demjenigen eines schwarzen Körpers bei derselben Temperatur multiplicirt mit dem Absorptionsvermögen jenes Körpers.

Die hohe Bedeutung und grosse Fruchtbarkeit dieses Satzes tritt besonders bei den Lichterscheinungen hervor; wir haben in den §§. 41, 42 und 43 des zweiten Bandes gesehen, wie mit Hülfe desselben sich die compli-

cirten Erscheinungen der Absorption und Emission des Lichtes verstehen lassen. Bei der Untersuchung der Wärmestrahlen ist eine ins Einzelne gehende experimentelle Bestätigung des Satzes nicht zu erhalten, weil man dort nicht im Stande ist, Strahlen bestimmter Wellenlänge so scharf zu erkennen. Indess ergeben sich auch so aus diesem Satze eine Reihe von Folgerungen, welche theils die in den letzten Paragraphen mitgetheilten Erfahrungen erklären, theils durch ihre experimentelle Bestätigung eine neue Stütze des bewiesenen Satzes bilden.

Zunächst ergibt sich aus diesem Satze als eine nothwendige Folgerung, dass die Qualität der von einem Körper ausgesandten Strahlen nur abhängt von der Temperatur desselben, nicht von seiner Natur. Denn da

$$E = A \cdot e$$

und e für eine gegebene Wellenlänge nur eine Funktion der Temperatur ist, so folgt, dass alle Körper, wenn sie überhaupt die betreffenden Strahlen aussenden können, bei derselben Temperatur anfangen müssen dieselben Strahlen auszusenden. Wie wir §. 26 sahen, hat Draper diesen Satz schon früher experimentell aufgefunden, und Knoblauch hat gezeigt, dass bei 100° alle Körper dieselben Strahlenarten aussenden. Trotzdem aber kann das von verschiedenen Körpern ausgesandte Strahlenbündel eine sehr verschiedene von der Natur des Körpers abhängige Zusammensetzung haben, indem die Intensität der Strahlen einer bestimmten Wellenlänge wesentlich von dem Werthe von A abhängt. Die §. 26 erwähnten Versuche von De la Provostaye und Desains haben auch für die Emission der Wärmestrahlen dieses nachgewiesen, wie wir früher es für das Licht allgemein gesehen haben.

In der Form

$$\frac{E}{e} = A$$

ist der Kirchhoff'sche Satz der Ausdruck folgenden schon früher von Prevost[1]) aufgestellten und von Ritchie[2]), Melloni[3]) u. a. aus ihren Versuchen gefolgerten Gesetzes.

Das Emissionsvermögen eines Körpers für Strahlen irgend einer Wellenlänge, bezogen auf jenes eines schwarzen Körpers, wofür, wie wir sahen, ohne bedeutenden Fehler das des Russes gesetzt werden darf, wird durch dieselbe Zahl ausgedrückt als das Absorptionsvermögen, oder kürzer, Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen eines Körpers für dieselben Strahlen und bei derselben Temperatur sind einander gleich.

Ritchie bewies diesen Satz durch folgenden Versuch.

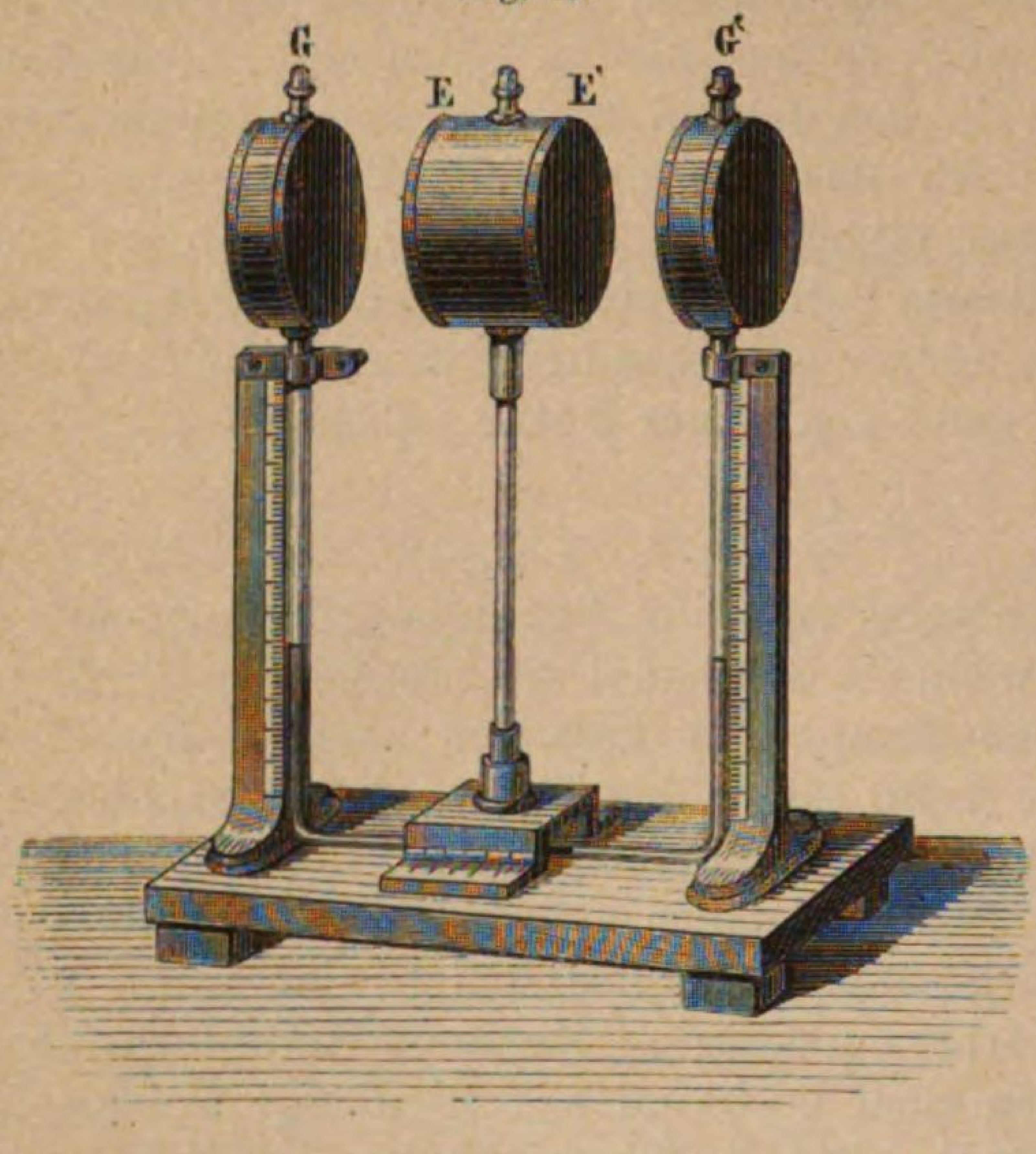
Zwischen die beiden Gefässe G und G' Fig. 46, welche an einem grossen Differentialthermometer die Stelle der Kugeln vertraten, wurde ein Cylinder EE' von gleichem Durchmesser als die Gefässe aufgestellt und mit heissem Wasser gefüllt. Die dem Gefässe G zugewandte Basis war mit einem Metallblatte bedeckt und mit einem ebensolchen Metallblatte war

---

1) *Prevost*, Recherches physico-mécaniques sur la chaleur. Genève 1792.
2) *Ritchie*, Poggend. Ann. Bd. XXVIII.
3) *Melloni*, Poggend. Ann. Bd. XXXV.

die dem mittlern Cylinder zugewandte Fläche des Gefäses G' bedeckt. Die Seite E des mittlern Cylinders war mit Russ überzogen und ebenso die dem mittlern Cylinder zugewandte Basis des Gefässes G. Im Uebrigen waren die Gefässe G und G' ganz gleich gearbeitet.

Fig. 46.



Wenn dann die Abstände des mittlern Cylinders von den beiden Gefässen genau dieselben waren, so bewegte sich die Flüssigkeitssäule in dem die Gefässe verbindenden Rohre durchaus nicht; ein Beweis, dass die Temperatur beider Gefässe genau dieselbe war.

Gegen das Gefäss G strahlte die Metallfläche die Wärmemenge SEt, wenn t den Ueberschuss der Temperatur des mittlern Cylinders über jene des Gefässes G bedeutet; diese Wärmemenge wurde von der schwarzen Russfläche fast vollständig absorbirt; bezeichnen wir das von 1 nur wenig verschiedene Absorptionsvermögen des Russes mit a, so war die absorbirte Wärmemenge $a \, . \, SEt$.

Gegen G' strahlt die Russfläche Set, von dieser absorbirt die Metallfläche G' die Menge $A \, . \, Set$. Da die Temperatur beider Flächen gleich ist, so ist

$$a \, . \, SEt = A \, . \, Set; \; \frac{E}{A} = \frac{e}{a},$$

oder, wenn man Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen des Russes gleich 1 setzt, ist $E = A$.

Vergleicht man die von Melloni für das Emissionsvermögen von Russ, Bleiweiss, Hausenblase etc. bei 100^0 gefundenen Werthe (§. 26) mit den von demselben Forscher für das Absorptionsvermögen derselben Substanzen für die Strahlen, welche eine Wärmequelle von 100^0 aussendet, gefundenen Werthen, so sind dieselben in der That vollständig dieselben. Ebenso verhalten sich die von De la Provostaye und Desains gefundenen Werthe für das Emissionsvermögen (§. 26) und das Absorptionsvermögen (§. 27) verschiedener Metalle für die dunklen Wärmestrahlen.

Einen sehr hübschen Beweis für die Richtigkeit dieses Satzes hat Tyndall[1]) geliefert. Zweien entgegengesetzten Flächen eines Leslie'schen Würfels wurden je eine Zinnplatte den Würfelflächen parallel gegenübergestellt. Auf der den Würfelflächen entgegengesetzten Seite der Platten

1) *Tyndall*, Philosophical Magazin. IV. Series. Fol. XXXII.

war an jeder Platte ein Wismuthstäbchen angelöthet, wodurch jede Platte in ein Thermoelement verwandelt wurde. Die durch die Strahlung in diesen beiden Thermoelementen erzeugten Ströme wurden dann in entgegengesetztem Sinne durch ein Galvanometer geführt, so dass man an der Nadel des Galvanometers die der Differenz der Ströme entsprechende Ablenkung beobachtete. Nun wurden zunächst die dem Leslie'schen Würfel zugewandten Flächen beider Zinnplatten mit Russ bedeckt, und die Platten dann so aufgestellt, dass während jede für sich die Nadel des Galvanometers um 65^0 ablenkte, gar keine Ablenkung eintrat. Dann wurde die eine der beiden Platten anstatt mit Russ mit verschiedenen Pulvern bedeckt; da jetzt die Menge der von der Platte absorbirten Wärme kleiner war, hatte der von derselben ausgehende Strom eine geringere Stärke als der von der berussten Platte ausgehende, die Nadel des Galvanometers wurde somit mit der Differenz der Ströme abgelenkt. Zieht man dann den der jetzigen Ablenkung entsprechenden Strom von dem durch die schwarze Platte allein erzeugten der Ablenkung 65^0 entsprechenden Strom ab, so erhält man in dieser Differenz die Stärke des von der absorbirten Wärme erzeugten Stromes. Dieser Strom ist aber der Menge der von dem betreffenden auf die Platte gebrachten Pulver absorbirten Wärmemenge, also dem Absorptionsvermögen des betreffenden Pulvers einfach proportional.

Folgende kleine Tabelle gibt die von Tyndall beobachteten Zahlen.

	Ablenkung	Stromstärke
Die eine Platte bedeckt mit Russ	65^0	163
Eine Platte mit Russ, eine mit Steinsalz	59^0	112
„ „ „ „ „ „ Flussspath	46^0	68
„ „ „ „ „ „ roth. Bleioxyd	40^0	45
„ „ „ „ „ „ Kobaltoxyd	37^0	42
„ „ „ „ „ „ Schwefeleisen	30^0	30.

Die hieraus sich ergebenden Zahlen für das Absorptionsvermögen verglichen mit dem direkt an in derselben Weise mit Pulvern bedeckten Leslie'schen Würfeln beobachtetem Emissionsvermögen zeigt folgende kleine Tabelle.

Substanz	Absorptions- vermögen	Emissions- vermögen	Bezogen auf Russ = 1
Steinsalz	51	49	0,313
Flussspath	95	97,2	0,583
Rothes Bleioxyd	118	113	0,724
Kobaltoxyd	121	125	0,742
Schwefeleisen	133	131	0,816

Die Zahlen der beiden ersten Reihen stimmen fast vollständig überein. Das Absorptions- und Emissionsvermögen des Russes ist hier gleich 163 nach obiger Beobachtung; die letzte Reihe gibt das Absorptions- und Emmissionsvermögen der Substanzen, jene des Russes gleich 1 gesetzt.

Mit Hülfe dieses Satzes kann man nun sofort von dem Emissions-

vermögen der Körper auch auf das Absorptionsvermögen derselben schliessen; alles was das Emissionsvermögen derselben ändert, bedingt auch in demselben Sinne eine Aenderung des Absorptionsvermögens. Da nun Melloni und Knoblauch gezeigt haben, dass das Emissionsvermögen der Körper kleiner wird, wenn die Oberflächen derselben härter und dichter werden, so muss auch das Absorptionsvermögen damit kleiner werden. Die Versuche von De la Provostaye und Desains bestätigen diesen Satz (§. 27). Im Zustande der feinsten Vertheilung, so wie die Metalle als chemische Niederschläge erhalten werden, auf eine Fläche aufgetragen, ist die Oberfläche der Metalle jedenfalls am wenigsten dicht; ihr Absorptionsvermögen muss daher dann am grössten sein. Wie wir sahen ist das Absorptionsvermögen des so erhaltenen Silbers sechsmal so gross als dasjenige von plattirtem Silber; Platinmohr hat ein Absorptionsvermögen dem des Russes gleich, metallisches Platin nur das Absorptionsvermögen 0,3.

Den Kirchhoff'schen Satz, oder vielmehr den schon früher von Presvost erkannten Satz, dass Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen eines Körpers einander gleich seien, hat vor kurzem Lehnebach[1]) benutzt, um das Emissionsvermögen schwarzer Körper in absolutem Maasse zu messen. Denken wir uns eine vollkommen schwarze Kugel vom Radius r, dieselbe sei concentrisch von einer auf der Innenseite schwarzen Kugel von irgend welchem Radius umgeben. Der Zwischenraum beider Kugeln sei absolut leer, so dass nur durch Strahlung Wärme von der einen Kugel zur andern gelangen kann. Bezeichnen wir dann mit h_t die Wärmemenge, welche die Einheit der schwarzen Fläche in der Zeiteinheit ausstrahlt, so wird die innere Kugel, wenn sie die Temperatur t hat, gegen die äussere die Wärmemenge

$$4 r^2 \pi h_t$$

ausstrahlen. Hat nun die äussere Hülle dieselbe Temperatur t, so bleibt die Temperatur der innern Kugel dieselbe, es absorbirt also die innere Kugel genau dieselbe Wärmemenge $4 r^2 \pi h_t$, welche von der äussern Kugel gegen die innere gestrahlt wird. Die Menge der von der äussern gegen die innere Kugel gestrahlten, und damit die von der innern Kugel, die wir uns vollkommen schwarz denken, absorbirte Wärmemenge ändert sich nun nicht, wenn die Temperatur der innern Kugel eine andere wird. Es ändert sich aber die Menge der von der innern Kugel ausgestrahlten Wärme, und ist die Temperatur der innern Kugel gleich Null, so wird die ausgestrahlte Wärme

$$4 r^2 \pi h_0.$$

Wird nun die Temperatur der äussern Hülle constant auf t^0, die der innern Kugel constant auf 0^0 gehalten, so absorbirt die Kugel in der Zeiteinheit die Wärmemenge $4 r^2 \pi h_t$, sie gibt ab die Wärmemenge $4 r^2 \pi h_0$, sie empfängt also die Differenz

$$W = 4 r^2 \pi (h_t - h_0)$$

mehr als sie abgibt. Können wir nun die Wärmemenge W messen, so erhalten wir:

1) *Lehnebach*, Poggend. Ann. CLI.

$$h_t - h_o = \frac{W}{4r^2\pi}$$

die Differenz zwischen der bei t^0 und der bei 0^0 von der Flächeneinheit eines schwarzen Körpers ausgestrahlten Wärmemenge. Nennen wir nun wie im §. 26 das Emissionsvermögen jene Wärmemenge, welche die Flächeneinheit aussendet, wenn ihre Temperatur um 1^0 höher ist als diejenige der Umgebung, und nehmen an, dass dieses Emissionsvermögen zwischen 0^0 und t^0 constant ist, so ist

$$E \,.\, t = (h_t - h_o)$$

und

$$E = \frac{h_t - h_o}{t} = \frac{1}{t} \cdot \frac{W}{4r^2\pi}.$$

Die hierin gegebene Methode wurde von Lehnebach in folgender Weise ausgeführt. An ein Glasrohr, dessen Durchmesser im Innern etwa 1^{mm} betrug, wurde eine dünne Kugel von etwa 2 Cent. Durchmesser geblasen. Das Rohr, von dessen gleichmässigem Kaliber man sich vorher überzeugt hatte, wurde mit einer eingeätzten Millimeterskala versehen. Die Kugel und das Rohr bis zu einer gewissen Höhe wurden mit gut ausgekochtem Wasser gefüllt, und das Wasser in der Kugel dann vorsichtig zum Gefrieren gebracht. Die ausgefrorne Kugel mit ihrem Rohr wurde mittels eines Kautschukpfropfens, in dessen Durchbohrung das Rohr luftdicht einpasste, in einen grössern Ballon von etwa 14^{cm} Durchmesser eingesetzt, während letzterer sich in schmelzendem Eise befand. Durch eine zweite Durchbohrung des Kautschukpfropfens war ein mit einem Hahn versehenes Rohr gesteckt, welches den Ballon luftleer zu pumpen gestattete, und in eine dritte Durchbohrung des Pfropfens war der eine Schenkel eines Quecksilbermanometers geführt, welches den im Ballon noch vorhandenen Luftdruck messen liess.

Nachdem dann die Luft aus dem Ballon ausgepumpt war, wurde der Ballon bis an seinen Hals in siedendes Wasser getaucht und das Wasser constant im Sieden erhalten. Die von der so auf 100^0 erwärmten Wand des Ballons auf die kleine Kugel strahlende Wärme wurde in dieser absorbirt und diente dazu, etwas Eis in der Kugel zu schmelzen, ohne dass dabei eine Erhöhung der Temperatur der Kugel eintrat. Aus der Menge des geschmolzenen Eises ergab sich dann direkt in später zu besprechender Weise die Menge der in die Kugel eingetretenen Wärme.

Bei einigen Versuchen waren die Kugel und die Innenseite des Ballons geschwärzt, bei andern war nur die Kugel geschwärzt und bei einigen war weder die Kugel noch die Innenseite des Ballons geschwärzt. Es ergaben sich in allen diesen Fällen genau dieselben Werthe für das Emissionsvermögen, so dass man aus diesen Versuchen zu dem Schlusse gelangen würde, dass Glasflächen für die Wärmestrahlen unter 100^0 ebenso als schwarze anzusehen seien, wie berusste Flächen.

Es ergab sich nämlich:

1. als Ballon und Kugel geschwärzt waren,

$$h_{100} - h_o = 0{,}9156 \qquad E = 0{,}009156;$$

2. als Ballon und Kugel nicht geschwärzt waren,

$$h_{100} - h_o = 0{,}9174 \qquad E = 0{,}009174;$$

3. als der Ballon geschwärzt, die Kugel nicht geschwärzt war,

$$h_{100} - h_o = 0{,}9102 \qquad E = 0{,}009102;$$

4. als der Ballon nicht geschwärzt, die Kugel geschwärzt war,

$$h_{100} - h_o = 0{,}9066 \qquad E = 0{,}009066.$$

Als Einheiten liegen diesen Werthen Quadratcentimeter, Gramm und Minute zu Grunde, das heisst pro Minute strahlt ein Quadratcentimeter der untersuchten Fläche in eine Umgebung, deren Temperatur 0^0 ist, wenn die Fläche selbst die Temperatur 100^0 besitzt, soviel Wärme, als erforderlich ist, um im Mittel der obigen 4 Zahlen 0,9127 Gramm Wasser von der Temperatur 0^0 auf die Temperatur 1^0 zu bringen.

Die hier als Resultate der Versuche mitgetheilten Zahlen waren nicht direkt beobachtet, da es nicht gelang, den Ballon vollständig luftleer zu pumpen; es trat deshalb eine geringe Wärmemenge durch die Leitung der Luft zu der innern Kugel, welche Lehnebach mit Hülfe der nächstens zu besprechenden von Stefan bestimmten Leitungsfähigkeit der Luft für Wärme berechnete. Dort, und bei Besprechung der Theorie der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase im nächsten Abschnitt, wird sich herausstellen, dass diese Correction noch einigermassen unsicher ist, dass somit die oben von Lehnebach gegebenen Werthe des Emissionsvermögens noch nicht ganz sicher sind. Jedenfalls ist aber die Methode von Lehnebach ganz vortrefflich, um das Emissionsvermögen zu messen.

§. 29.

Gesetze des Erkaltens. Das Gesetz der Erkaltung eines Körpers, zu welchem wir früher durch die Annahme gelangten, dass die Wärmeabgabe proportional sei der Differenz der Temperatur desselben und der Umgebung, war, wie wir sahen, nur ein angenähert richtiges, nur so lange, als die Temperaturdifferenz kleine Werthe nicht überstieg. Schon die Versuche von Delaroche lieferten den Beweis, dass die Abkühlung bei grössern Temperaturdifferenzen rascher erfolgte als bei geringern. Zur Bestimmung der Erkaltungsgesetze waren die Versuche indess nicht ausreichend.

Betrachtet man die sämmtlichen Umstände, welche auf die Erkaltung von Einfluss sind, so muss das Gesetz ein äusserst verwickeltes sein. Dieselbe hängt nämlich, unter Voraussetzung des einfachsten Falles, dass in jedem Augenblicke die Temperatur des untersuchten Körpers an allen Stellen dieselbe ist, dass die an der Oberfläche stattfindende Erkaltung also sofort durch Wärmezufluss aus dem Innern wieder ersetzt wird, von folgenden Umständen ab: erstens von der Masse des Körpers, zweitens von einer specifischen Wärme, drittens von der Grösse seiner Oberfläche und deren Emissionsvermögen, viertens von der Temperatur der Umgebung und dem Ueberschusse seiner Temperatur über dieselbe, ferner von dem Absorptionsvermögen der ihn umgebenden Körper, und deren Abstande.

Von diesen Umständen würde die Erkaltung abhängig sein, wenn der Körper in einem luftleeren Raume erkaltet; ist das nicht der Fall, befindet er sich in der Luft oder in einem andern Gase, so tritt noch hinzu, dass der Körper auch durch die Berührung mit dieser Wärme abgibt, und so das

Gas erwärmt. Diese Wärmeabgabe wird ebenfalls verschieden sein, je nach der Natur und Dichtigkeit des Gases, ferner je nach dessen Temperatur und je nach dem Unterschiede dieser Temperatur und jener des Körpers.

Ist aber jene Voraussetzung der Temperaturgleichheit im Innern des erkaltenden Körpers nicht erfüllt, so muss das Gesetz der Erkaltung noch viel verwickelter werden; dann hängt es überdies noch ab von der Wärmevertheilung im Innern der Körper, also von der Fähigkeit derselben die Wärme durch Leitung fortzupflanzen. Ist dieselbe gering, so wird es lange Zeit dauern, bis die abgekühlte Oberfläche aus dem Innern wieder Wärme erhalten hat, die Erkaltung wird daher viel langsamer geschehen als bei gut leitenden Substanzen. Das Problem der Erkaltung in seiner Allgemeinheit aufzulösen, ist sonach äusserst schwierig; es ist dazu auch noch kein Versuch gemacht. Die Versuche, welche bisher darüber angestellt sind, beschränken sich darauf, die Erkaltung unter gewissen einfachen Verhältnissen zu studiren; die wichtigsten und ausführlichsten sind diejenigen von Dulong und Petit, sowie als Ergänzung derselben diejenigen von De la Provostaye und Desains und diejenigen von Narr.

Dulong und Petit[1]) beschränkten sich zunächst darauf, nur solche Körper dem Versuche zu unterwerfen, bei denen man voraussetzen kann, dass die Temperatur durch das ganze Innere derselben in jedem Augenblicke dieselbe ist. Sie wandten nämlich Thermometer mit grossen Gefässen an, welche mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt waren. Da nämlich die kältern Flüssigkeitsschichten zugleich die schwerern sind, so kann man bei den in Folge dessen in der Flüssigkeit des Thermometers eintretenden Strömungen annehmen, dass stets die Mischung der kältern und wärmern Flüssigkeit die Temperaturverschiedenheiten ausgleicht.

Fig. 47.

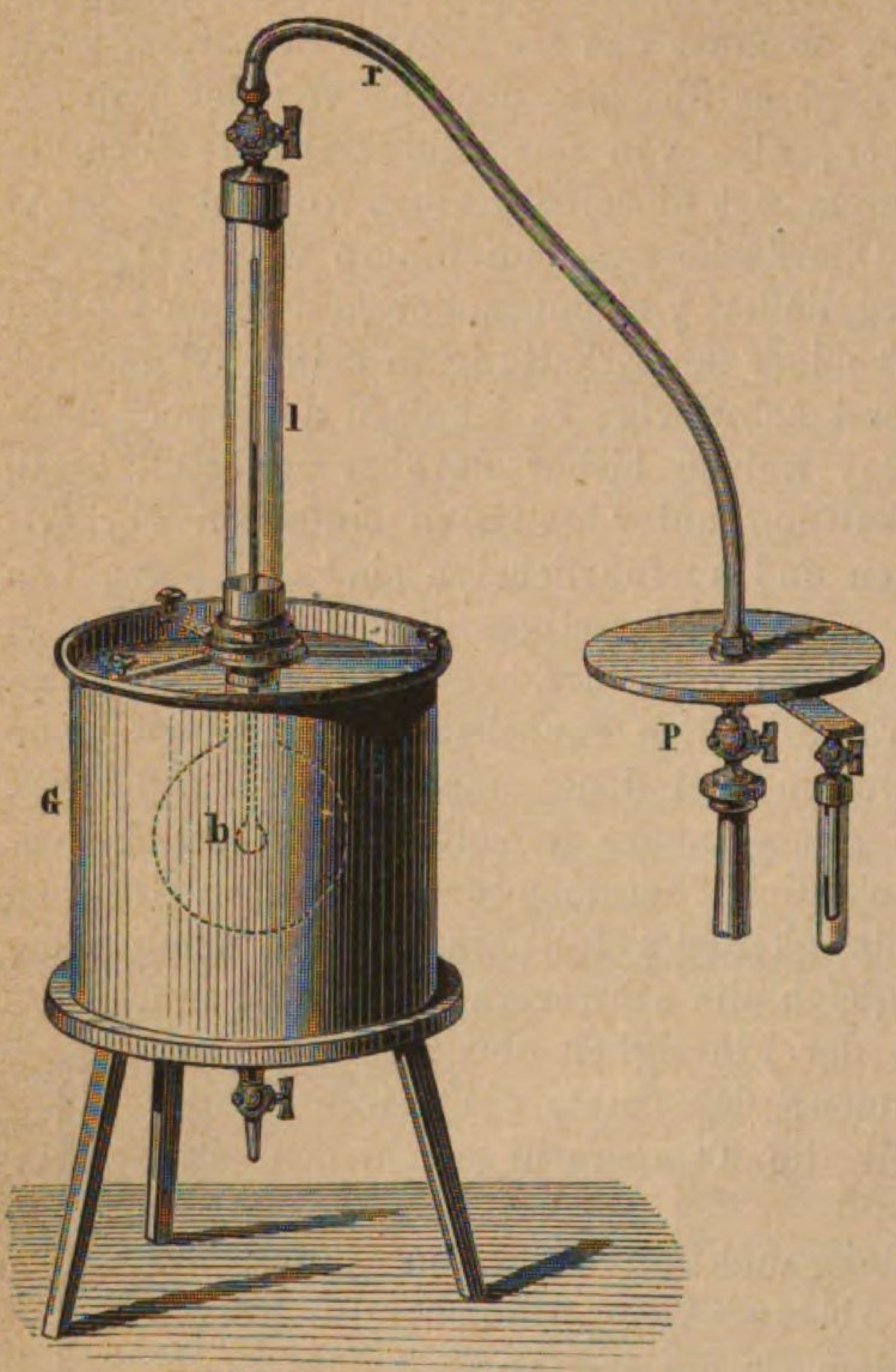
Weiter berücksichtigten Dulong und Petit nicht den Einfluss des Absorptionsvermögens und des Abstandes der umgebenden Körper auf das Gesetz der Erkaltung, indem sie die erwähnten Thermometer immer in derselben Umgebung erkalten liessen. Die von Dulong und Petit angewandten Thermometer hatten die Einrichtung Fig. 47; eine grosse Kugel *G*, deren Erkaltung untersucht werden sollte, war durch ein sehr enges Rohr mit der getheilten Thermometerröhre *S* verbunden. Das Verbindungsrohr *V* war so enge, dass es jeglichen Austausch des warmen Quecksilbers in der Kugel mit dem kältern des Stieles durch Strömungen verhinderte, und zugleich, dass die Wärmeabgabe des wärmern an das kältere Quecksilber durch Leitung wegen des kleinen Durchmessers des leitenden Quecksilberfadens vernachlässigt werden konnte. Die Thermometer wurden, damit eine nicht beabsichtigte Veränderung der Oberfläche nicht eintreten konnte, über freiem Feuer erhitzt, und dabei durch passend angebrachte Metallschirme die obern Theile derselben vor der Erwärmung geschützt.

Zur Untersuchung der Erkaltung wurde dann das erwärmte Thermometer in den Apparat Fig. 48 eingesetzt. Derselbe bestand aus einer, in

1) *Dulong* und *Petit*, Ann. de chim. et de phys. T. VII. Schweigger's Journal Bd. XXV.

der Zeichnung im Umriss angedeuteten Kugel von Messing b, welche sich in einem grossen, mit Wasser von bestimmter und während jeder Versuchsreihe constanter Temperatur gefüllten Gefässe G von Kupfer befand. Die Kugel b hat einen Durchmesser von 30 Cm. und das Innere derselben ist ganz mit Russ geschwärzt. An ihrer obern Seite hat sie einen metallischen Hals, an welchem die drei Träger befestigt sind, welche den Ballon in dem Gefässe G festhalten. Der obere verdickte Rand des Ballons war sorgfältig eben abgeschliffen; bei den Versuchen wurde derselbe mit einer dicken geschliffenen und in ihrer Mitte durchbohrten Glasplatte bedeckt; diese trug das Thermometer, welches mit Kork in der Durchbohrung so befestigt war, dass die Kugel gerade im Mittelpunkt des Ballon b sich befand.

Fig. 48.



War das Thermometer eingesetzt, so wurde über den Stiel desselben eine Glasglocke l gestürzt, welche auf der Glasplatte eben abgeschliffen war, und welche oben eine mit einem Hahne versehene Messingfassung besass. An dem Hahne war ein Bleirohr r befestigt, welches an eine Luftpumpe P angeschraubt werden konnte.

Bei den Beobachtungen wurde nun so verfahren: das auf circa 350^0 erwärmte Thermometer wurde rasch in der Glasplatte befestigt, diese dann auf den Ballon gelegt, nachdem ihre untere Fläche mit etwas Luftpumpenfett bestrichen war, dann die Glasglocke übergestürzt, und nun rasch aus dem Ballon und der Glocke die Luft so vollständig als möglich ausgepumpt. Betrug der Ueberschuss der Temperatur des Thermometers, welches sich während dieser Maassnahmen allmählich abkühlte, über diejenige der Hülle dann eine bestimmte Anzahl von Graden, so wurde der Gang der Abkühlung von Minute zu Minute verfolgt, indem ein Beobachter an einer Sekundenuhr die Zeit, und der andere den Gang des Quecksilbers im Thermometer beobachtete.

Der so beobachtete Gang der Abkühlung war indess noch nicht lediglich Folge der Strahlung; denn zunächst sank in Folge derselben das kältere Quecksilber aus der Thermometerröhre in das Gefäss herab, und bewirkte auch dadurch eine Abkühlung; dieselbe konnte indess aus dem Gewichte des niedersinkenden Quecksilbers und seiner bekannten Temperatur berechnet,

und bei dem Gange der Erkaltung in Rechnung gezogen werden. Da ferner die Luftpumpe in dem Ballon nicht einen vollkommen luftleeren Raum herzustellen vermochte, so wurde dem Thermometer auch durch Berührung mit der Luft Wärme entzogen, welche auf das Gesetz der Erkaltung nicht ganz ohne Einfluss war. Diese ergab sich aus den Versuchen über die Abkühlung in der Luft, welche das Gesetz lieferten, nach welchem die abkühlende Wirkung der Luft sich mit der Dichtigkeit derselben änderte. Man konnte dadurch den Einfluss der geringen noch im Ballon vorhandenen Luftmenge berechnen und darnach die beobachteten Abkühlungen corrigiren. Um nun aus den so corrigirten Beobachtungen das Gesetz der Erkaltung zu bestimmen, musste man daraus die Erkaltungsgeschwindigkeiten berechnen, d. h. jene Temperaturerniedrigung, welche stattfinden würde, wenn das Thermometer eine Minute lang einfach der Zeit proportional sich abgekühlt hätte, also die früher von uns durch den Quotienten $\frac{dt}{dx}$ bezeichnete Grösse.

Um dahin zu gelangen, suchten Dulong und Petit die Reihe der beobachteten Temperaturen durch eine empirische Formel in ihrer Abhängigkeit von der Zeit darzustellen; sie wählten dazu die der frühern Formel sich anschliessende Gleichung

$$t = t_0 \cdot A^{\alpha x + \beta x^2},$$

worin t_0 die Temperatur zu Anfang des Versuches, t die Temperatur nach x Minuten und A, α, β drei Constanten bedeuten, welche aus den Beobachtungen so berechnet wurden, dass die aus dieser Gleichung für die Zeiten $x = 1, 2, 3 \ldots$ Minuten berechneten Werthe der Temperaturen mit den beobachteten übereinstimmten.

Daraus müssen wir den Quotienten $\frac{dt}{dx}$ berechnen. Wir gelangen dazu folgendermassen. Wächst von der Zeit x an die Zeit um die Grösse dx, welche so klein sein soll, dass wir annehmen dürfen, während derselben sei die Abkühlung der Zeit proportional, so sinkt die Temperatur um dt. Es muss daher nach obiger Gleichung sein

$$t - dt = t_0 \cdot A^{\alpha(x + dx) + \beta(x + dx)^2}$$

oder

$$t - dt = t_0 \cdot A^{\alpha x + \alpha\, dx + \beta x^2 + 2\beta x\, dx + \beta\, dx^2}.$$

Da nun dx schon eine äusserst kleine, eigentlich unendlich kleine Grösse ist, so können wir in dem Exponenten das gegen dx verschwindend kleine Glied $\beta\, dx^2$ vernachlässigen, und erhalten dann

$$t - dt = t_0 \cdot A^{\alpha x + \beta x^2} \cdot A^{(\alpha + 2\beta x)\, dx} = t \cdot A^{(\alpha + 2\beta x)\, dx},$$

und daraus

$$\frac{t - dt}{t} = A^{(\alpha + 2\beta x)\, dx}.$$

Daraus ergibt sich weiter

$$\log\left(1 - \frac{dt}{t}\right) = (\alpha + 2\beta x) \cdot dx \cdot \log A.$$

Wie wir nun schon früher sahen, ist in natürlichen Logarithmen mit der Basis e

$$\log\left(1 - \frac{dt}{t}\right) = - \frac{dt}{t} - \frac{1}{2}\left(\frac{dt}{t}\right)^2 - \ldots\ldots$$

Da nun auch in dieser Reihe alle Glieder gegen das erste verschwindend klein sind, so erhalten wir

$$- \frac{dt}{t} = (\alpha + 2\beta x)\, dx \cdot \log A,$$

und daraus für die gesuchte Geschwindigkeit der Erkaltung

$$- \frac{dt}{dx} = t \cdot (\alpha + 2\beta x) \cdot \log A,$$

eine Gleichung, welche also aus dem beobachteten t und x die Geschwindigkeit der Erkaltung für jeden Temperaturüberschuss t zu berechnen gestattet.

Der Gang, welchen Dulong und Petit bei ihrer Untersuchung einhielten, war nun folgender. Zunächst stellten sie die Frage: „Ist das Gesetz der Erkaltung verschieden je nach der Masse des erkaltenden Körpers, je nach der Grösse seiner Oberfläche, oder je nach der Natur des erkaltenden Körpers oder nach dem Emissionsvermögen seiner Oberfläche, oder ist das Gesetz der Erkaltung in allen diesen Fällen dasselbe, und unterscheiden sich die Erkaltungsgeschwindigkeiten in diesen verschiedenen Fällen nur durch constante Factoren?“

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde zunächst in dem vorhin beschriebenen, jedoch nicht luftleer gemachten Apparate die Erkaltung dreier Quecksilberthermometer beobachtet, deren Kugeln Durchmesser von 2, 4, 7 Cm. hatten, und für jede die Geschwindigkeit der Erkaltung bei den verschiedenen Temperaturüberschüssen aus obiger empirischer Gleichung berechnet. Die von Dulong und Petit bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind folgende: die erste Columne enthält die Ueberschüsse der Temperaturen der Thermometer über diejenige der Hülle, die zweite die Erkaltungsgeschwindigkeiten des kleinsten v, die dritte die des mittlern v_1, die vierte die des grössten Thermometers v_2.

Temperatur-überschüsse	v	v_1	v_2	$\frac{v}{v_1}$	$\frac{v}{v_2}$
100⁰	18,92	8,97	5,00	2,11	3,78
80⁰	14,00	6,60	3,67	2,12	3,81
60⁰	9,58	4,56	2,52	2,10	3,80
40⁰	5,93	2,80	1,56	2,12	3,80
20⁰	2,75	1,30	0,73	2,11	3,77.

Es ergibt sich somit aus diesen Beobachtungen, dass

$$v_1 = c \cdot v\,;\; v_2 = c_1 \cdot v$$

oder, dass das Gesetz der Erkaltung sich nicht ändert, wenn die Masse und Grösse der Oberfläche des erkaltenden Körpers geändert wird; um die Er-

kaltungsgeschwindigkeit einer beliebigen Masse eines Körpers aus derjenigen einer gegebenen Masse des Körpers zu erhalten, hat man die letztere nur mit einem von der Grösse jener Masse abhängenden Coefficienten zu multipliciren.

Gleiches zeigte sich bei der Vergleichung verschiedener in demselben Gefässe erkaltender Flüssigkeiten; das Gesetz der Erkaltung ändert sich nicht, die Erkaltungsgeschwindigkeiten stehen bei allen Temperaturen in einem constanten Verhältnisse. Den Beweis dafür liefert folgende Tabelle, in welcher die Erkaltung eines mit Quecksilber und eines mit Wasser gefüllten Thermometers verglichen wird.

Temperatur-überschüsse	Quecksilber v	Wasser v_1	$\frac{v}{v_1}$
60°	3,03	1,39	2,180
50°	2,47	1,13	2,185
40°	1,89	0,85	2,223
30°	1,36	0,62	2,193.

Anders verhielt es sich jedoch, als Dulong und Petit die Erkaltungsgeschwindigkeiten bei verschiedener Natur der Oberfläche der erkaltenden Körper verglichen, die Verhältnisse der Erkaltungsgeschwindigkeiten eines gläsernen und eines eisernen mit Wasser gefüllten Gefässes waren nicht in allen Temperaturen dieselben, je niedriger die Temperatur war, um so grösser wurde die Erkaltungsgeschwindigkeit des gläsernen Gefässes, in Bezug auf jene des eisernen. Die Erkaltungsgeschwindigkeit ist demnach dem Emissionsvermögen eines Körpers nicht einfach proportional.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die bei den bisherigen Versuchen beobachtete Erkaltung in der Luft stattfand, also sich aus zwei Theilen zusammensetzte, aus der Wärmeabgabe W durch Strahlung des erwärmten Körpers gegen die kältere Umgebung, und aus jener W', welche aus der Leitung und Bewegung der erwärmten Luft herrührte. Die Erkaltungsgeschwindigkeit v ist demnach

$$v = W + W'.$$

Dass nun die Erkaltungsgeschwindigkeit nicht dem Emissionsvermögen proportional ist, wie es nach dem Vorigen erwartet werden sollte, kann seinen Grund darin haben, dass der Wärmeverlust durch Leitung von dem Emissionsvermögen unabhängig ist oder sich in irgend einer Weise damit ändert, während der Wärmeverlust durch Strahlung dem Emissionsvermögen proportional ist. Das zeigte sich in der That bei den Versuchen Dulong's und Petit's über die Erkaltung im leeren Raume; sie senkten einmal ein Thermometer mit unbedeckter Kugel, ein anderes Mal eines, dessen Kugel mit Blattsilber überzogen war, in das Erkaltungsgefäss, welches fast vollständig luftleer gepumpt war. Die Geschwindigkeit der Erkaltung war allerdings in beiden Fällen verschieden, das Verhältniss derselben zu einander war aber bei sonst gleichen Umständen constant. Weitere Versuche mit denselben Thermometern im lufterfüllten Raume angestellt bewiesen dann,

dass auf das zweite Glied der Erkaltungsgeschwindigkeit die Natur der Oberfläche ganz ohne Einfluss war.

Ebenso verfuhren nun Dulong und Petit, um zu untersuchen, wie sich die Erkaltungsgeschwindigkeit mit der Temperatur des Körpers und derjenigen der Hülle ändert. Sie untersuchten zunächst die Erkaltung im luftleeren Raum, indem sie die Temperatur der Hülle verschieden nahmen. Folgende Tabelle enthält sämmtliche von ihnen gemachten Beobachtungen mit einer unbedeckten Thermometerkugel. Die erste Columne enthält die Ueberschüsse t der Temperatur des Thermometers über diejenige der Hülle, die folgenden die denselben entsprechenden Erkaltungsgeschwindigkeiten für die an der Spitze der Columnen angegebenen Temperaturen ϑ der Hülle. Jede dieser Columnen enthält 2 Spalten, die erste mit der Ueberschrift „beobachtet“ gibt die Erkaltungsgeschwindigkeiten, wie sie aus der empirischen Formel hervorgehen, die zweite unter „berechnet“ die nach dem sofort anzuführenden, aus den Versuchen abgeleiteten Gesetze bestimmten.

Temperatur-überschuss t	Geschwindigkeit der Erkaltung										
	Temperatur der Hülle $\vartheta = 0^0$ v		$\frac{v_1}{v}$	Temperatur der Hülle $\vartheta = 20^0$ v_1		$\frac{v_2}{v_1}$	Temperatur der Hülle $\vartheta = 40^0$ v_2		$\frac{v_3}{v_2}$	Temperatur der Hülle $\vartheta = 60^0$ v_3	
	beobacht.	berechn.		beobacht.	berechn.		beobacht.	berechn.		beobacht.	berechn.
240^0 C.	10,69	10,68	1,16	12,40	12,46	1,16	14,35	14,44	„	„	„
220 „	8,81	8,82	1,18	10,41	10,36	1,15	11,98	12,00	„	„	„
200 „	7,40	7,34	1,16	8,58	8,56	1,16	10,01	9,97	1,15	11,64	11,61
180 „	6,10	6,03	1,15	7,04	7,01	1,16	8,20	8,17	1,16	9,55	9,30
160 „	4,89	4,81	1,16	5,67	5,68	1,17	6,61	6,62	1,16	7,68	7,71
140 „	3,88	3,89	1,17	4,57	4,54	1,16	5,32	5,29	1,15	6,14	6,16
120 „	3.02	3,05	1,17	3,56	3,56	1,17	4,15	4,14	1,17	4,84	4,82
100 „	2,30	2,33	1,18	2,74	2,72	1,15	3,16	3,17	1,16	3,68	3,69
80 „	1,74	1,72	1,15	1,99	2,00	1,16	2,30	2,33	1,18	2,73	2,71
60 „	„	„	„	1,40	1,38	1,16	1,62	1,61	1,16	1,88	1,87

Diese Beobachtungen, verbunden mit den vorhin erwähnten, reichen vollständig aus, um das vorhin mit W bezeichnete Glied der Erkaltungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Wir können dasselbe gleich setzen

$$W = m \, . \, f\,(t, \vartheta),$$

worin m eine von der Masse, der Oberfläche und dem Emissionsvermögen des erkaltenden Körpers abhängige Constante, und $f\,(t, \vartheta)$ die zu bestimmende Function der Temperatur ϑ der Hülle und des Ueberschusses t der Temperatur des Körpers über diejenige der Hülle bedeutet.

Es ergibt sich aus der obigen Tabelle, dass die Geschwindigkeit der Erkaltung bei gleichem Temperaturüberschusse t sich ändert, und zwar, dass sie grösser wird, je höher die Temperatur ϑ steigt; zugleich ergibt sich daraus, dass die Quotienten aus den bei je 20^0 verschiedenen Temperaturen stattfindenden Erkaltungsgeschwindigkeiten constant sind, dass also die

Erkaltungsgeschwindigkeiten in geometrischer Reihe wachsen, wenn bei gleichem Ueberschusse der Temperatur die Temperaturen der Hülle in arithmetischer Reihe zunehmen. Bezeichnen wir daher die Erkaltungsgeschwindigkeit für einen bestimmten Temperaturüberschuss t mit k, wenn die Temperatur der Hülle gleich 0^0 ist, so ist bei gleichem t die Geschwindigkeit der Erkaltung bei der Temperatur ϑ der Hülle gleich $k \,.\, a^\vartheta$, worin a den Exponenten der geometrischen Reihe bedeutet. Denselben erhalten wir daraus, dass für

$$\vartheta = 20 \qquad\qquad a^{20} = 1{,}16,$$

somit

$$a = \sqrt[20]{1{,}16} = 1{,}0077.$$

Das Glied W wird demnach bei gegebenem t

$$W = m \,.\, k \,.\, (1{,}0077)^\vartheta.$$

Der Coefficient k ändert sich nun mit dem Temperaturüberschusse t, so dass allgemein

$$W = m \,.\, \varphi\,(t) \,.\, (1{,}0077)^\vartheta.$$

Um nun die Abhängigkeit der Erkaltungsgeschwindigkeit von dem Temperaturüberschusse t zu erhalten, gingen Dulong und Petit auf die Theorie der Strahlung zurück; nach dieser strahlt jeder Körper gegen jeden andern Wärme, also die Hülle, in welcher sich der Körper abkühlt, auch gegen diesen. Wenn die Hülle durchaus keine Wärme gegen den Körper strahlte, würde derselbe sich mit einer andern grössern Geschwindigkeit v' abkühlen; und strahlte der Körper gar nicht gegen die Hülle, so würde er in Folge der Strahlung von letzterer sich mit einer Geschwindigkeit v'' erwärmen. Die beobachtete Abkühlung in dem luftleeren Raume ist die Differenz dieser beiden Wirkungen, oder

$$W = v' - v''.$$

Jede dieser einzelnen Wirkungen hängt nun lediglich von der Temperatur des betreffenden strahlenden Körpers ab, das heisst v', die Erkaltungsgeschwindigkeit des Körpers, wenn er nur Wärme ausstrahlte ohne irgend welche zu empfangen, von der Temperatur dieses, und v'' die Erwärmungsgeschwindigkeit des Körpers, wenn er durchaus keine Wärme ausstrahlte, sondern nur von der Hülle Wärme erhielte, von der Menge der von dieser ausgestrahlten Wärme, also in ganz gleicher Weise von der Temperatur der Hülle. Setzen wir daher

$$v' = F\,(t + \vartheta),\ v'' = F\,(\vartheta),$$

so ist

$$W = F\,(t + \vartheta) - F\,(\vartheta),$$

somit

$$m \,.\, \varphi\,(t) \,.\, a^\vartheta = F\,(t + \vartheta) - F\,(\vartheta).$$

Wird nun $\vartheta = 0$, so wird

$$m \,.\, \varphi\,(t) = F\,(t) - F\,(o)$$

und somit

$$m \,.\, \varphi\,(t)\,(a^\vartheta - 1) = F\,(t + \vartheta) - F\,(t) - F\,(\vartheta) + F\,(o).$$

Wird nun die Temperatur der Hülle gleich t, die des erkaltenden Körpers gleich ϑ, so muss die vorige Gleichung, wenn wir t und ϑ in derselben vertauschen, ebenfalls bestehen; dieselbe wird dann

$$m \,.\, \varphi(\vartheta)\,(a^t - 1) = F(\vartheta + t) - F(\vartheta) - F(t) + F(o).$$

Daraus folgt, dass

$$m \,.\, \varphi(t)\,(a^\vartheta - 1) = m \,.\, \varphi(\vartheta)\,(a^t - 1)$$

sein muss, oder auch, dass

$$\frac{m \,.\, \varphi(t)}{a^t - 1} = \frac{m \,.\, \varphi(\vartheta)}{a^\vartheta - 1}$$

oder die Funktion $\varphi(t)$, welche uns die Abhängigkeit der Erkaltungsgeschwindigkeit im leeren Raume von dem Ueberschusse der Temperatur des Körpers über diejenige der Umgebung gibt, ist so beschaffen, dass der Quotient $\frac{\varphi(t)}{a^t - 1}$ unabhängig von dem Temperaturüberschusse t und für alle Werthe desselben constant ist; bezeichnen wir diesen Quotienten mit c, so folgt, dass

$$\varphi(t) = c\,(a^t - 1)$$

ist. Dadurch ist die Funktion $\varphi(t)$ vollkommen bestimmt, da a schon vorher gleich 1,0077 gefunden ist, und wir erhalten für die Erkaltungsgeschwindigkeit irgend eines Körpers im leeren Raum bei irgend einer Temperatur $t + \vartheta$ desselben, und irgend einer Temperatur ϑ der Hülle

$$W = c \,.\, m \,.\, a^\vartheta\,(a^t - 1) = M \,.\, a^\vartheta\,(a^t - 1).$$

Dieser Ausdruck ist nicht unmittelbares Ergebniss der Beobachtungen; er bedarf, da er auf gewissen Hypothesen über den Vorgang der Wärmestrahlung basirt, eines nachträglichen Beweises seiner Richtigkeit, wodurch dann die Zulässigkeit der ihm zu Grunde liegenden Annahmen erwiesen wird. Dulong und Petit berechneten daher aus einer Beobachtung die Constante M und mit dieser dann die als „berechnet" angegebene Erkaltungsgeschwindigkeit. Die Constante M bestimmt sich z. B. aus der Beobachtung

$$t = 140,\ \vartheta = 0,\ v = 3{,}88$$

$$M = \frac{3{,}88}{(1{,}0077)^{140} - 1} = 1{,}9829.$$

Wie die Tabelle beweist, stimmen die hiernach berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten auf das genaueste mit den beobachteten überein.

Zur Bestimmung des zweiten Gliedes der Erkaltungsgeschwindigkeit liessen nun Dulong und Petit die schon vorher benutzten Thermometer, deren Erkaltungsgeschwindigkeit in dem luftleeren Raum bekannt war, unter sonst gleichen Umständen in dem mit Luft oder andern Gasen erfüllten Gefässe erkalten. Man konnte dann für jedes Gefäss die bei gleichem Temperaturüberschusse und gleicher Temperatur der Hülle stattfindende Geschwindigkeit der Erkaltung im leeren Raume berechnen; die Differenz zwischen der so berechneten und der beobachteten Geschwindigkeit gab dann das Glied W'. Es zeigte sich nun zunächst, dass wirklich die Geschwindigkeit der Erkaltung im nicht mit Luft erfüllten Raume kleiner

war als in dem mit Luft oder mit einem Gase erfüllten Gefässe, indem die beobachtete Geschwindigkeit stets grösser als die berechnete war. Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung hing aber nicht ab von der Beschaffenheit der Oberfläche des erkaltenden Körpers, denn sie war dieselbe für ein Thermometer mit unbedeckter Kugel, wie für ein Thermometer, dessen Kugel mit Blattsilber bedeckt war; sie hing bei gleichem Temperaturüberschusse t ferner nicht ab von der Temperatur der Hülle, denn sie war dieselbe, als die Temperatur der mit Luft unter einem Drucke von 720^{mm} gefüllten Hülle 20^0 oder 40^0 oder 60^0 oder 80^0 war. Das Glied W' unserer Gleichung für die Erkaltungsgeschwindigkeit ist also von dem Emissionsvermögen des erkaltenden Körpers unabhängig, und ebenso von der Temperatur der Hülle. Darin liegt, wie bereits vorhin erwähnt wurde, der Grund dafür, dass die Geschwindigkeit der Erkaltung in der Luft nicht dem Emissionsvermögen proportional ist.

Die Differenz zwischen der beobachteten und der nach obiger Formel berechneten Geschwindigkeit der Erkaltung änderte sich indess unter sonst gleichen Umständen mit dem Temperaturüberschusse des erkaltenden Körpers über diejenige der Hülle; wachsen die Temperaturüberschüsse in einer geometrischen Reihe, so nehmen die Differenzen der beobachteten und der für den luftleeren Raum berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten ebenfalls in einer geometrischen Reihe zu, deren Exponent aber ein anderer ist. So waren die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten z. B. als der Ballon mit Luft unter einem Drucke von 720^{mm} gefüllt war

für den Temperaturüberschuss	gleich
200^0	5,48
160^0	4,17
120^0	2,90
100^0	2,27
80^0	1,77
60^0	1,23
40^0	0,75
20^0	0,32

Das Verhältniss der Differenzen, wenn die Temperaturüberschüsse im Verhältnisse von 1 : 2 stehen, ist 1 : 2,35; denn es ist

$$\frac{5{,}48}{2{,}27} = 2{,}41;\ \frac{4{,}17}{1{,}77} = 2{,}35;\ \frac{1{,}77}{0{,}75} = 2{,}30;\ \frac{0{,}75}{0{,}32} = 2{,}35;\ \frac{2{,}90}{1{,}23} = 2{,}35.$$

Bezeichnen wir daher den Werth von W' unter diesen Verhältnissen, wenn der Temperaturüberschuss einen Werth t_1 hat, mit W_1', so ist für einen andern Temperaturüberschuss

$$t = 2^n \,.\, t_1$$

$$W' = 2{,}35^n \,.\, W_1'.$$

Daraus folgt dann

$$\frac{\log W' - \log W_1'}{\log t - \log t_1'} = \frac{\log 2{,}35}{\log 2} = 1{,}232$$

und weiter

$$\frac{W_1'}{W'} = \left(\frac{t}{t_1}\right)^{1{,}232},$$

oder

$$\frac{W'}{t^{1{,}232}} = \frac{W_1'}{t_1^{\;1{,}232}} = k$$

und daraus

$$W' = k \,.\, t^{1{,}232}.$$

Man erhält somit die erkaltende Wirkung der umgebenden Luft, wenn man einen Coefficienten k mit der Potenz 1,232 des Temperaturüberschusses t des erkaltenden Körpers multiplicirt.

Dieser Coefficient k hängt nun ab von dem Drucke der in der Hülle eingeschlossenen Luft, und zwar nimmt er in geometrischer Progression zu, wenn die Drucke in einer solchen zunehmen. Ist unter sonst gleichen Umständen der Coefficient k bei einem Drucke p' gleich k', so ist er bei einem Drucke

$$p = 2^n p'$$

$$k = r^n \,.\, k',$$

für Luft ist $r = 1{,}36$.

Daraus folgt dann gerade wie vorhin

$$k = N \,.\, p^c,$$

worin für Luft

$$c = \frac{\log 1{,}36}{\log 2} = 0{,}45.$$

Das Gesetz, nach welchem sich k bei verschiedenem Drucke der eingeschlossenen Gase ändert, ist für alle Gase dasselbe, der Werth von c ändert sich jedoch von einem Gase zum andern; er wird z. B. für Wasserstoff 0,38, für Kohlensäure 0,517.

Das von der Wärmeabgabe durch Leitung an die Umgebung abhängige Glied der Erkaltungsgeschwindigkeit W' wird somit

$$W' = N \,.\, p^c \,.\, t^{1{,}232},$$

worin, wie wir früher sahen, der Coefficient N abhängt von der Masse, der Grösse der Oberfläche und der Natur des erkaltenden Körpers. Zugleich hängt N auch noch ab von der Natur des Gases, welches den Körper umgibt.

Der vollständige Ausdruck für die Erkaltungsgeschwindigkeit irgend eines Körpers von der Temperatur $t + \vartheta$ in einer Umgebung von der Temperatur ϑ, in Berührung mit einem Gase unter dem Drucke p ist somit:

$$v = M \,.\, a^{\vartheta}\,(a^t - 1) + N \,.\, p^c \,.\, t^{1{,}232}.$$

In welcher Weise nun die Coefficienten M und N von der Natur, Masse und Grösse der Oberfläche des erkaltenden Körpers abhängen, lässt sich auf folgende Weise näher bestimmen. Bezeichnen wir das Gewicht des erkaltenden Körpers mit P, seine specifische Wärme mit C, die Grösse seiner Oberfläche mit S, ferner die von der Einheit der Oberfläche in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge mit Q, so ist die von ihm in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge

$$S \,.\, Q = P \,.\, C \,.\, v,$$

somit

$$v = \frac{S \,.\, Q}{P \,.\, C}.$$

Es muss daher

$$M = H \,.\, \frac{S}{P \,.\, C}; \quad N = K \,.\, \frac{S}{P \,.\, C}$$

sein, somit

$$v = \frac{S}{P \,.\, C} \left\{ H a^{\vartheta} \left(a^{t} - 1 \right) + K \,.\, p^{c} t^{1,232} \right\}.$$

Die Versuche von De la Provostaye und Desains[1]), welche einige von den beiden frühern Forschern ausser Acht gelassene Umstände, so vorzüglich den Einfluss des Abstandes und der Natur der umgebenden Körper, also der Grösse und des Emissionsvermögens der Hülle, in welcher die Erkaltung stattfindet, feststellen sollten, haben zunächst im Allgemeinen die Angaben Dulong's und Petit's bestätigt. Nur fanden sie, dass die Grösse H nicht ganz von der Temperatur und K nicht ganz von der Natur der Oberfläche des Körpers unabhängig ist. Beachtet man, dass der Coefficient H dem Emissionsvermögen des erkaltenden Körpers proportional ist, so folgt die Veränderlichkeit von H schon aus frühern Versuchen, aus welchen sich ergab, dass das Emissionsvermögen mit der Temperatur sich ändert; in allen den Fällen, in welchen das Emissionsvermögen veränderlich ist, muss auch H sich mit der Temperatur ändern.

Die Grösse der Hülle ist nach diesen Physikern nur von Einfluss auf das Glied W' der Erkaltungsgeschwindigkeit und das Emissionsvermögen der Hülle nur von Einfluss auf den Werth der Constanten H.

Es genüge mit der Angabe dieser Resultate, da das Erkaltungsgesetz, sowohl in seiner ursprünglichen Gestalt als mit den Correctionen von De la Provostaye und Desains doch keinen höhern als den Werth einer empirischen Relation beanspruchen kann, welche sich der Erfahrung viel mehr annähert als das frühere einfache Gesetz, und welche in den meisten Fällen nach Bestimmung der Constanten M und N die Erkaltungsgeschwindigkeiten zu berechnen gestattet. Die wahren Gesetze der Erkaltung können nur dann bestimmt werden, wenn die im vorigen Paragraphen mit J bezeichnete Funktion bekannt ist, wenn man also weiss, wie sich das Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen der Körper mit der Temperatur und mit der Wellenlänge ändert. Die von Dulong zur Bestimmung des Ein-

---

1) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XVI. Poggend. Ann. Bd. LXVIII u. LXIX.

flusses von t auf die Erkaltungsgeschwindigkeit gemachten Voraussetzungen lassen sich theoretisch durchaus nicht rechtfertigen, ja sie sind wahrscheinlich unrichtig. Denn wir sahen früher, dass das Emissionsvermögen für die verschiedenen Wärmearten sich mit der Temperatur in sehr verschiedener Weise ändern kann. Die Art der ausgesandten Strahlen ändert sich aber mit der Temperatur, so dass die Hülle gegen den erkaltenden Körper eine andere Wärme strahlt als der Körper gegen die Hülle; es ist daher nicht zulässig, anzunehmen, dass die von dem Körper ausgehende Wärmemenge durch dieselbe Funktion der Temperatur dargestellt werden kann, wie die von der Hülle gegen den Körper gestrahlte Wärmemenge. Auf dieser Annahme basirt aber der wichtigste Theil des Dulong'schen Erkaltungsgesetzes.

Gegen die Resultate der Versuche von Dulong und Petit sowohl als von De la Provostaye und Desains hat neuerdings Narr[1]) eine Reihe von Einwendungen erhoben und geglaubt, dass die von jenen Forschern angewandten Apparate und Methoden bedenkliche Fehlerquellen einschliessen, welche eine vollständige Entstellung der Ergebnisse zur Folge haben müssen.

Von den Einwürfen, welche Narr erhebt, sind besonders zwei nicht ganz unbegründet, von denen sich der eine auf die Versuche im luftleeren Raum, beide auf die Versuche der Abkühlung in Gasen beziehen; zu einem Urtheile, wie Narr es ausspricht, berechtigen sie aber nicht entfernt.

Der erste Einwurf ist darin begründet, dass die frühern Experimentatoren, um die Temperatur der äussern Hülle constant zu erhalten, den Erkaltungsapparat in Wasser tauchten. Die an der äussern Kugel zunächst anliegende Wasserschicht haftet fest an derselben und wird deshalb allmählich durch Wärmeaufnahme von dem erkaltenden Körper her erwärmt. Die Folge davon ist, dass bei jedem Versuche die Erkaltungsgeschwindigkeit allmählich kleiner wird, als sie bei constanter Temperatur der Hülle werden würde. Einen Beweis hierfür werden wir bei Besprechung der Wärmeleitung liefern.

Die zweite Fehlerquelle liegt in der Anbringung des Rohres l, Fig. 48, dessen innerer Raum mit dem Raume des Erkaltungsapparates in Verbindung steht. Dieser Raum hat stets eine niedrigere Temperatur als der Erkaltungsapparat; ist derselbe mit Gas erfüllt, so müssen deshalb Strömungen eintreten, indem das kältere Gas herabsinkt, das wärmere aufsteigt, Strömungen, welche um so lebhafter sein müssen, je höher die Temperatur der untern Kugel ist.

Beide Umstände, der erste für die Beobachtung der Erkaltung im luftleeren Raum, wirken somit dahin, dass die Erkaltungsgeschwindigkeit gegen das Ende des Versuchs hin kleiner wird, als sie es ohnedem sein würde, oder dass in dem zur Berechnung der Erkaltungsgeschwindigkeit dienenden Ausdrucke

$$-\frac{dt}{dx} = t\,(\alpha + 2\beta x)\,.\,\log A$$

der Werth der Constanten β, welche stets negativ ist, zu gross wird.

1) *Narr*, Poggend. Ann. Bd. CXLII.

Beide Fehler hat Narr bei den leider sehr wenig zahlreichen Versuchen zu vermeiden gesucht, den ersten, indem er den Erkaltungsapparat anstatt in Wasser in schmelzendes Eis tauchte, welches die in dasselbe übergehende Wärme sofort zum Schmelzen verbraucht, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur eintritt, den zweiten durch eine andere Anordnung des Erkaltungsapparates. Als erkaltenden Körper wandte er nicht ein einfaches Thermometer an, sondern ein mit Leinöl gefülltes Glasgefäss, welches ein für allemal fest in der Hülle befestigt war. Das Leinöl dieses Gefässes wurde mit Hülfe des elektrischen Stromes erwärmt, welcher eine in dem Oel befindliche Platinspirale durchlief, und die Temperatur des Oeles durch ein eingesenktes feines Thermometer beobachtet. An der Hülle befand sich ein kurzes durch einen Hahn verschliessbares Ansatzrohr, durch welches zu den Versuchen im luftleeren Raum die Hülle luftleer gepumpt wurde, oder zu den Versuchen in den Gasen die Hülle mit den verschiedenen Gasen gefüllt wurde.

Bei den Versuchen wurde nun so verfahren, dass zunächst der von der Hülle eingeschlossene Raum mit der Quecksilberluftpumpe luftleer gepumpt oder zu den Versuchen in Gasen mit dem betreffenden Gase gefüllt und dann der Hahn des Ansatzrohres geschlossen wurde. Der so vorgerichtete Apparat wurde dann in ein Gefäss mit feingestossenem Eise eingesetzt und ganz mit Eis umgeben. Dann wurde das Leinöl auf etwa 115^0 erhitzt, und nach Unterbrechung des erwärmenden Stromes die Temperatur von Minute zu Minute beobachtet. Die Erkaltungsgeschwindigkeit berechnete Narr dann ganz in der Weise, wie es Dulong und Petit gethan, nach der Gleichung

$$-\frac{dt}{dx} = t(\alpha + 2\beta x) \log A.$$

Aus seinen Versuchen innerhalb der Temperaturgrenzen 115^0 und 0^0, über welche er nicht hinausging, schliesst Narr, dass sowohl für die Erkaltung im luftleeren als in dem mit Gasen erfüllten Raume der Werth von β äusserst klein sei, so zwar, dass mit äusserst geringen Abweichungen die beobachteten Erkaltungsgeschwindigkeiten durch die Gleichung

$$-\frac{dt}{dx} = m_1 t$$

für die Erkaltung im leeren Raum, und

$$-\frac{dt}{dx} = (m_1 + m_2)\, t$$

für die Erkaltung in Gasen sich wiedergeben liessen.

Für die Erkaltung im leeren Raum erhielt m_1 den Werth

$$m_1 = 0{,}02779,$$

wie folgende Tabelle zeigt, worin neben den beobachteten die mit diesem m_1 berechneten Erkaltungsgeschwindigkeiten angegeben sind.

t	Erkaltungsgeschw. beobacht.	Erkaltungsgeschw. berechn.	Diff.	t	Erkaltungsgeschw. beobacht.	Erkaltungsgeschw. berechn.	Diff.
115	3,26	3,19	— 0,07	85	2,33	2,36	+ 0,03
110	3,11	3,05	— 0,06	80	2,18	2,22	+ 0,04
105	2,95	2,91	— 0,04	75	2,03	2,08	+ 0,05
100	2,80	2,77	— 0,03	70	1,88	1,94	+ 0,06
95	2,64	2,64	—	65	1,73	1,80	+ 0,07
90	2,49	2,50	+ 0,01				

Wie man sieht, weicht die beobachtete Erkaltungsgeschwindigkeit viel weniger von dem Newton'schen Gesetze ab als in den Beobachtungen von Dulong für die gleiche Temperatur der Hülle und des erkaltenden Körpers, der Sinn der Abweichung ist aber derselbe.

Die Erkaltung in Gasen untersuchte Narr innerhalb derselben Temperaturgrenzen, indem er den Gasen jedesmal einen Druck von 90^{mm} gab. Die Werthe von m_2 fanden sich dann je nach dem eingefüllten Gase sehr verschieden. Nachfolgende Tabellen geben die von Narr gefundenen Werthe der Erkaltungsgeschwindigkeit in den Gasen vermindert um die Erkaltungsgeschwindigkeit im leeren Raum, also nach der vorhin schon benutzten Bezeichnung die Werthe

$$W' = v - W$$

zusammengestellt mit den nach der Gleichung

$$W' = m_2 t$$

berechneten Werthen für Wasserstoff, Luft und Kohlensäure.

Wasserstoff

$m_2 = 0{,}036939$

t	$W' = v - W$ beobacht.	$W' = v - W$ berechn.	Diff.	t	$W' = v - W$ beobacht.	$W' = v - W$ berechn.	Diff.
115	4,17	4,25	+ 0,08	85	3,17	3,14	— 0,03
110	4,00	4,06	+ 0,06	80	3,00	2,95	— 0,05
105	3,84	3,88	+ 0,04	75	2,83	2,77	— 0,06
100	3,67	3,69	+ 0,02	70	2,66	2,59	— 0,07
95	3,51	3,51	—	65	2,48	2,40	— 0,08
90	3,34	3,32	— 0,02				

Luft

$m_2 = 0{,}006701$

t	$W' = v - W$ beobacht.	$W' = v - W$ berechn.	Diff.	t	$W' = v - W$ beobacht.	$W' = v - W$ berechn.	Diff.
115	0,83	0,77	— 0,06	85	0,55	0,57	+ 0,02
110	0,78	0,74	— 0,04	80	0,50	0,54	+ 0,04
105	0,73	0,70	— 0,03	75	0,46	0,50	+ 0,04
100	0,69	0,67	— 0,02	70	0,42	0,47	+ 0,05
95	0,64	0,64	—	65	0,37	0,43	+ 0,06
90	0,59	0,60	+ 0,01				

Kohlensäure $m_2 = 0{,}005428$							
t	$W' = v - W$ beobacht.	berechn.	Diff.	t	$W' = v - W$ beobacht.	berechn.	Diff.
115	0,68	0,62	— 0,06	85	0,44	0,46	+ 0,02
110	0,64	0,60	— 0,04	80	0,40	0,43	+ 0,03
105	0,60	0,57	— 0,03	75	0,36	0,41	+ 0,05
100	0,56	0,54	— 0,02	70	0,33	0,38	+ 0,05
95	0,52	0,52	—	65	0,29	0,35	+ 0,06
90	0,48	0,49	+ 0,01				

Für die durch den Wasserstoff bewirkte Erkaltung gilt die von Narr angenommene Beziehung in der That ebenso genau wie für die Erkaltung im leeren Raum, mit dem Unterschiede jedoch, dass für grössere Temperaturdifferenzen die Erkaltung hier relativ langsamer erfolgt. Letzterer Umstand würde das merkwürdige Resultat einschliessen, dass die Erkaltung im Wasserstoff von 90^{mm} Spannung, also der Werth

$$v = W + W'$$

genau dem Newton'schen Gesetze folgen würde, denn die berechneten Werthe

$$W + W' = (0{,}02779 + 0{,}036939)\,t$$

geben in der That die beobachteten Werthe $W + W'$ mit sehr grosser Genauigkeit wieder.

Für die beiden andern Gase und ebenso für den von Narr untersuchten Stickstoff stellt die Gleichung

$$W' = m_2 t$$

die beobachteten Erkaltungsgeschwindigkeiten keineswegs mit der erforderlichen Genauigkeit dar, die Abweichungen betragen bis zu einem Sechstel des beobachteten Werthes. Sehr genau werden dagegen die beobachteten Werthe dargestellt für Luft durch die Gleichung

$$W' = 0{,}0095\,t - 0{,}26;$$

für Kohlensäure

$$W' = 0{,}008\,t - 0{,}24,$$

Gleichungen, die indess keine Bedeutung haben können, da sie aussagen würden, dass in Luft bei einer Temperaturdifferenz von $27^0{,}3$ in Kohlensäure bei 30^0 die Gase gar keinen Einfluss auf die Erkaltuug ausübten.

Strenge genommen geben auch die Beobachtungen im leeren Raume und im Wasserstoff zu ähnlichen Bemerkungen Anlass, so dass die Beobachtungen von Narr ebenso wenig die wahren Gesetze der Erkaltung abzuleiten gestatten als die frühern Beobachtungen.

§. 30.

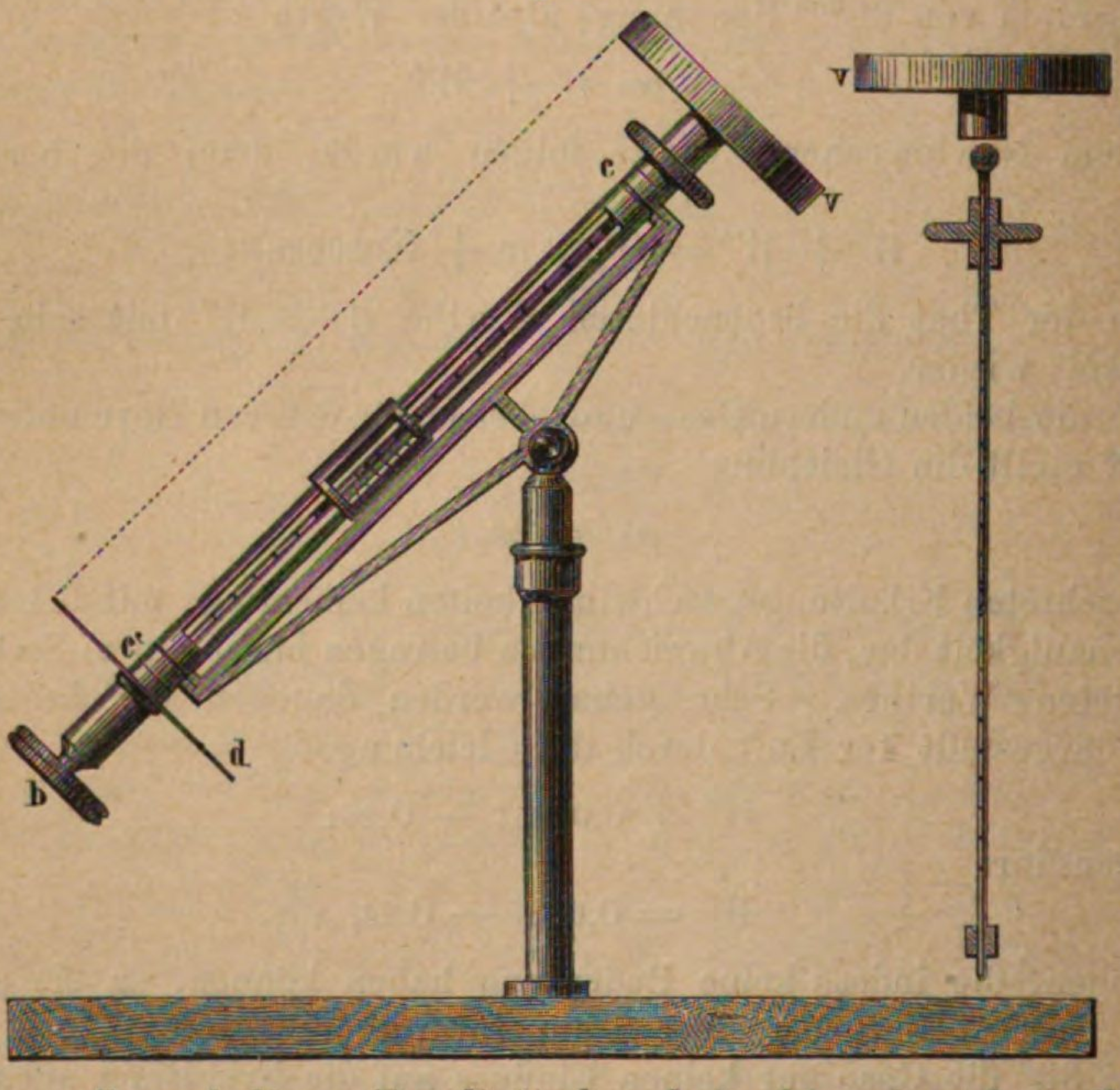
Strahlung der Sonne. Die hauptsächlichste Quelle der Wärme wie des Lichtes auf der Erde sind die Strahlen der Sonne; diese allein machen

die Erde bewohnbar, und die Temperaturvertheilung auf der Erde hängt wesentlich ab von der Menge der Sonnenstrahlen, welche die verschiedenen Orte der Erde je nach der Neigung der Sonnenstrahlen gegen den Horizont derselben erhalten. Es wird daher passend sein, etwas specieller, im Anschluss an unsere Untersuchungen über die strahlende Wärme, die Strahlung der Sonne zu betrachten.

Die qualitativen Verhältnisse der von der Sonne zu uns gelangenden Wärmestrahlen, die Vertheilung und Ausdehnung derselben im Sonnenspectrum haben wir bei Besprechung der Brechung und Dispersion der Wärmestrahlen ausführlich erörtert; es erübrigt uns hier noch die Frage, welche Wärmemenge von der Sonne der Erde zugeführt wird. Oder vielmehr, um die Frage präciser zu stellen, welche Wärmemenge die Erde erhalten würde, unter der Voraussetzung, dass ihre Oberfläche die Sonnenstrahlen vollständig absorbire.

Diese Frage ist der Gegenstand vieler und ausgedehnter Untersuchungen gewesen[1]), wir wollen von denselben nur die ausführliche Arbeit von Pouillet erwähnen und die von demselben angewandte Messungsmethode

Fig. 49.



nebst den von ihm erhaltenen Resultaten kurz betrachten, da es demselben wohl am besten gelungen ist, die Wärme der Sonnenstrahlen annähernd zu messen.

Nach mehrfachen Versuchen wandte Pouillet[2]) schliesslich zur Messung der Sonnenstrahlen hauptsächlich das Fig. 49 abgebildete Instrument an,

1) Man sehe Gehler's physik. Wörterbuch. II. Aufl. Bd. X, 1. Artikel: Wärmeerzeugung durch Sonnenstrahlen.

2) *Pouillet*, Mémoire sur la chaleur solaire etc. Paris 1838, im Auszuge. Poggend. Ann. Bd. LXV.

dem er den Namen „direktes Pyrheliometer" beilegte. Der wesentlichste Theil desselben ist ein Gefäss v von sehr dünnem Silberblech, welches ein Decimeter Durchmesser und 14—15 Millimeter Höhe hat. Es enthält ungefähr 100 Gr. Wasser. Dasselbe hat einen cylindrischen Hals, man sehe die Nebenfigur, welcher durch einen Stöpsel verschlossen wird, der ein Thermometer trägt, so dass nach Schliessung des Gefässes das Gefäss des Thermometers sich in dem Wasser des Gefässes v befindet. Der Stöpsel sitzt in einer Metallröhre, die an ihren Enden von zwei Ringen c und c' getragen wird und in denselben drehbar ist, so dass, wenn der Knopf b gedreht wird, auch der ganze Apparat sich um die Axe des Thermometers dreht, und das Wasser im Gefässe v in beständige Bewegung geräth, und so eine recht gleichförmige Temperatur erhält. Die Scheibe d, welche genau die Grösse des Gefässes v hat und den Schatten desselben empfängt, dient zur Orientirung des Apparates. Diejenige Oberfläche des Gefässes v, welche der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt werden soll, ist vorsichtig mit Russ geschwärzt.

Der Gebrauch des Instrumentes ist folgender. Vorausgesetzt, dass das Wasser im Gefäss ungefähr die Temperatur der Umgebung besitzt, stellt man es an der Stelle auf, wo es später der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt werden soll, indem man es aber mit einem Schirme beschattet. Man zeichnet dann während vier Minuten, von Minute zu Minute den Gang der Temperatur auf. In der fünften Minute stellt man es dann so auf, dass, wenn am Ende derselben der Schirm fortgenommen wird, die Sonnenstrahlen genau senkrecht auf die Vorderfläche des Gefässes v fallen, was man daran erkennt, dass der Schatten von v genau die Scheibe d bedeckt. Man zeichnet dann nach Fortnahme des Schirmes wieder fünf Minuten lang von Minute zu Minute den raschsteigenden Gang der Temperatur auf, indem man fortwährend durch Drehung des Knopfes b das Wasser in Bewegung hält. Am Ende der fünf Minuten bringt man dann den Schirm wieder vor und beobachtet nun fünf Minuten die Erkaltung des Gefässes. Sei nun R die Temperaturzunahme des Gefässes unter Wirkung der Sonnenstrahlung, seien r und r' die Zunahme oder Abnahme der Temperatur vorher und nachher, so wird man annehmen dürfen, dass unter den gleichen Umständen während der Bestrahlung das Gefäss eine ebensolche Aenderung seiner Temperatur durch den Einfluss der Umgebung erfahren haben würde; man erhält daher für die Temperaturerhöhung, welche die Wirkung der Sonnenstrahlen hervorgebracht haben würde,

$$t = R + \frac{r + r'}{2};$$

r und r' sind negativ zu nehmen, wenn vor und nach der Insolation die Temperatur von v abnahm.

Ist nun P der Wasserwerth[1]) des Gefässes v, so ist die Wärmemenge,

1) Als Wasserwerth eines Körpers bezeichnet man jenes Wassergewicht, welches dieselbe Wärmemenge zur Erwärmung um 1° gebraucht als der Körper, oder was gemäss § 14 dasselbe ist, die Anzahl Wärmeeinheiten, welche der Körper zur Temperaturerhöhung um 1° bedarf. Wie man ihn bestimmt, werden wir im vierten Kapitel sehen.

welche das Gefäss in diesen fünf Minuten erhielt, gleich $P \cdot t$. Ist ϱ der halbe Durchmesser des Gefässes in Centimetern, so bekam das Gefäss diese Wärmemenge, indem die Fläche $\varrho^2 \pi$ während fünf Minuten der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Die Wärmemenge, welche ein Quadratcentimeter in einer Minute erhielt, ist daher

$$w = \frac{P}{5 \varrho^2 \pi} \cdot t.$$

Bei dem Instrumente Pouillet's betrug dieselbe

$$w = 0{,}2624 \, . \, t,$$

wenn als Einheit jene Wärmemenge genommen wird, welche einem Gramm Wasser die Temperaturerhöhung eines Grades ertheilt, somit ein Tausendstel der Wärmeeinheit als Einheit zu Grunde gelegt wird, welche wir im §. 14 definirten.

Wir lassen hier zunächst einige von den Beobachtungen Pouillet's folgen; die Tabelle bedarf wohl keiner weitern Erläuterung.

Beobachtungszeit	Dicke der Atmosphäre	Temperaturerhöhung t		Differenz
		beobachtet	berechnet	
		28. Juni 1837.		
7 h. 30′ Morgens	1,860	3,80°	3,69°	+ 0,11
10 „ 30′ „	1,164	4,00	4,62	— 0,62
Mittag	1,107	4,70	4,70	0
1 h.	1,132	4,65	4,67	— 0,02
2	1,216	4,60	4,54	+ 0,06
3	1,370		4,32	
4	1,648	4,00	3,95	+ 0,05
5	2,151		3,36	
6	3,165	2,40	2,42	— 0,02
		22. September 1837.		
Mittag	1,507	4,60	4,60	0
1	1,559	4,50	4,54	— 0,04
2	1,723	4,30	4,36	— 0,06
3	2,102	4,00	3,97	+ 0,03
4	2,898	3,10	3,24	— 0,14
5	4,992		1,91	
		4. Mai 1838.		
Mittag	1,191	4,80	4,80	0
1	1,223	4,70	4,76	— 0,06
2	1,325	4,60	4,62	— 0,02
3	1,529	4,30	4,36	— 0,06
4	1,912	3,90	3,92	— 0,02
5	2,603	3,20	3,22	— 0,02
6	4,311	1,95	1,94	+ 0,01

Die hiernach berechnete Wärmemenge w hielt nun Pouillet in der That für jene, welche ein Quadratcentimeter der Erdoberfläche zur Zeit der Beobachtung von der Sonne erhielt; dieselbe bedarf jedoch noch einer kleinen Correction deshalb, weil das Absorptionsvermögen des Russes nicht gleich 1 ist, der Russ vielmehr immer, wenn auch nur eine sehr geringe Wärmemenge diffus zurückwirft.

Die an der Erdoberfläche auf diese Weise beobachtete Sonnenwärme ist nun nicht jene, welche die Sonne überhaupt gegen die Erde sendet, da immer ein Theil derselben von der Atmosphäre absorbirt wird, also nicht bis zu uns gelangt. Darin liegt auch der Grund, weshalb die Temperaturerhöhung t des immer senkrecht der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzten Gefässes in den verschiedenen Tageszeiten verschieden ist; denn je mehr sich die Sonne dem Horizonte nähert, um so dicker ist die von den Sonnenstrahlen durchlaufene Schicht der Atmosphäre. Setzt man die verticale Dicke der Atmosphäre gleich 1, so kann man mit Hülfe einiger geometrischer Sätze aus der zur Beobachtungszeit stattfindenden Zenithdistanz der Sonne die Dicke der von den Sonnenstrahlen durchlaufenen Schicht der Atmosphäre berechnen. Auf diese Weise sind die in der zweiten Columne der Tabelle enthaltenen Zahlen gefunden worden.

Wäre nun die Gesammtmenge der Sonnenstrahlen von einer und derselben Qualität, und wäre die Atmosphäre ihrer ganzen Höhe nach ein ganz homogener Körper, so liesse sich aus den Versuchen von Pouillet die Absorption der Atmosphäre vollständig berechnen, da wir wissen, dass in dem Falle die Absorption der Intensität der eintretenden Wärmestrahlen proportional ist. Da nun aber die Sonnenstrahlen sehr verschiedener Natur sind, so sind die Schwächungscoefficienten für die verschiedenen Strahlen sehr verschieden, und die beobachtete Intensität an der Erde müsste dargestellt werden durch eine Reihe

$$J = A \cdot \alpha^{\varepsilon} + A' \cdot \alpha_1^{\varepsilon} + \quad \ldots\ldots A_n \cdot \alpha_n^{\varepsilon},$$

worin A die Intensität der verschiedenen Strahlenarten bei ihrem Eintritt in die Atmosphäre, ε die Dicke der letztern, und α den Schwächungscoefficient der betreffenden Strahlenart bedeutet.

Wenn man nun auch nicht im Stande ist, die verschiedenen Werthe von α zu bestimmen, so lässt sich doch, wie Pouillet gezeigt hat, die Intensität der Sonnenwärme oder die Temperaturerhöhung des Heliometers darstellen durch einen Ausdruck von der Form

$$t = A \cdot \alpha^{\varepsilon}.$$

Bestimmt man diese Constanten durch zwei Beobachtungen aus jeder Reihe, so findet man, dass die Constante A für alle Reihen genau denselben Werth hat, und dass α für eine und dieselbe Reihe denselben Werth hat, von einer Reihe zur andern indess sich ändert. Die Constante α ist um so näher gleich eins, je heiterer der Himmel ist; um so kleiner, je weniger rein bei übrigens noch heiterm Himmel die Luft ist. Daraus und aus der Form der Gleichung folgt dann, dass α der mittlere Schwächungscoefficient der Sonnenstrahlen bei ihrem Durchtritte durch die Atmosphäre ist. Die Werthe von α sind nach Pouillet:

28. Juni 1837 $\alpha = 0{,}7244$; 22. September $\alpha = 0{,}7780$;

4. Mai 1838 $\alpha = 0{,}7556$.

Der Werth für A, den Pouillet erhält, ist $6^0{,}72$.

Mit diesen Werthen für A und α sind die in den Tabellen als berechnet angegebenen Werthe erhalten, und man sieht, obschon die Dicke der Atmosphäre zwischen 1 und 4 variirt, mit wie grosser Annäherung dennoch die beobachteten Werthe durch diese Rechnung wiedergegeben werden. Man wird das auch nicht auffallend finden, wenn man erwägt, dass die Absorption der Luft, als eines fast vollkommen durchsichtigen Körpers, sich vorwiegend auf die dunklen Strahlen erstrecken wird, wie es auch durch Versuche von Forbes und Kämtz in den Alpen gezeigt ist[1]).

Die Werthe von α gelten natürlich nur für einen wirklich vollständig heitern Himmel, sie werden sofort viel kleiner, wenn derselbe nur leicht getrübt ist; sie zeigen, dass bei heiterm Himmel von der Sonnenwärme an Orten, an denen sich die Sonne im Zenith befindet, circa 25% oder ein Viertel absorbirt wird.

Da man nun das Gesetz kennt, nach welchem die Absorption mit der Dicke der durchstrahlten Schicht zunimmt, so kann man daraus auch berechnen, ein wie grosser Theil der Sonnenwärme, welche der beleuchteten Erdhälfte zugesandt wird, in der Atmosphäre zurückgehalten wird. Vorausgesetzt, dass der Himmel an der ganzen der Sonne zugewandten Erdhälfte heiter sei, erhält man dann, dass ungefähr 0,4 der Sonnenwärme in der Atmosphäre absorbirt wird.

Die Bedeutung der Constanten A in der Gleichung ergibt sich, wenn man $\alpha = 1$ oder $\varepsilon = 0$ setzt, wir erhalten dann

$$t = A,$$

sie gibt also die Temperaturerhöhung des Pyrheliometers, wenn die Erde keine Atmosphäre hätte oder die Atmosphäre vollkommen diatherman wäre. Daraus ergibt sich für die Wärmemenge, welche ein Quadratcentimeter der Erdoberfläche bei senkrechter Incidenz der Sonnenstrahlen in einer Minute von derselben erhielte,

$$w = 0{,}2624 \quad t = 1{,}7633$$

Wärmeeinheiten, wenn die Atmosphäre durchaus keine absorbirende Wirkung hätte.

Die Wärmemenge, welche die beleuchtete Erdhälfte in einer Minute unter dieser Voraussetzung erhalten würde, ist gleich jener, welche ein zu den Sonnenstrahlen senkrechter durch die Erde gelegter grösster Kreis erhalten würde; also wenn der Radius der Erde gleich R ist

$$W = 1{,}7633 \,.\, R^2 \pi.$$

Wäre diese Wärmemenge auf alle Punkte der beleuchteten Erdhälfte gleichmässig vertheilt, so würde jedes Quadratcentimeter in einer Minute erhalten:

---

1) *Forbes* und *Kämtz*, Poggend. Ann. Bd. XXXII.

$$\frac{1{,}7633 \,.\, R^2\pi}{2R^2\pi} = 0{,}8816 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Jeder Punkt der Erde erhält nun im Durchschnitt jeden Tag 12 Stunden lang Wärme von der Sonne, das gibt in einem Jahr für die durchschnittliche Wärmezufuhr auf ein Quadratcentimeter

$$0{,}8816 \,.\, 60 \,.\, 12 \,.\, 365 = 231684$$

Wärmeeinheiten. Das heisst, die Erde empfängt von der Sonne im Laufe des Jahres so viel Wärme, als wenn durch das einem Quadratcentimeter der Erdoberfläche entsprechende Stück der Grenzfläche der Atmosphäre jene Wärmemenge hindurchginge, welche ausreichen würde, um 231684 Gramm Wasser um einen Grad zu erwärmen.

Vorausgesetzt nun, diese gesammte Wärmemenge gelangte ohne Absorption zur Oberfläche, und würde dort ohne jeglichen Verlust dazu verwandt, Eis zu schmelzen, so würde dieselbe im Stande sein, eine Eisschicht von 30,89 Meter Dicke zu schmelzen.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Berechnung der von der Sonne uns zugeführten Wärme eine nur angenäherte ist, die mehr dazu geeignet ist, uns ein Bild von der bedeutenden Wärmemenge zu liefern, welche wir von der Sonne erhalten, als ein exaktes Maass derselben zu sein. Das sagt allein schon die Ueberlegung, dass alle diese Rechnungen auf Beobachtungen sich stützen, welche auf dem Raume weniger Quadratcentimeter angestellt sind, und dass selbst sehr kleine Beobachtungsfehler oder nur die Ungenauigkeiten, welche bei der Berechnung der Beobachtungen gestattet sind, im schliesslichen Resultate sehr bedeutende Fehler zur Folge haben.

Auf die weitern Folgerungen, welche Pouillet aus seinen Beobachtungen zieht, einzugehen, ist hier nicht der Ort; nur sei noch erwähnt, dass die Temperatur an der Erdoberfläche nicht allein von der Menge der Wärme abhängig ist, welche die Erde von der Sonne erhält, sondern auch von jener Menge, welche die Erde gegen den kalten Himmelsraum ausstrahlt. Auch diese Wärmemenge hat Pouillet zu messen versucht und dann durch sehr geistreiche aber mehr oder weniger auf hypothetischen Grundlagen beruhende Rechnungen die Temperatur des Weltraums zu bestimmen versucht; er findet dieselbe gleich — 142° C. Betreffs der von Pouillet dabei gemachten Annahmen und angewandten Rechnungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

§. 31.

Fortpflanzung der Wärme durch Leitung. Von der im Bisherigen betrachteten Fortpflanzung der Wärme durch Strahlung unterscheidet sich die zweite der im Anfange dieses Kapitels erwähnten Arten der Fortpflanzung der Wärme, welche wir im Innern der Körper wahrnehmen, wenn sie mit einem wärmern Körper in Berührung sind, die Fortpflanzung durch Leitung dadurch, dass die Wärme sehr viel langsamer nur von Theilchen zu Theilchen im Innern der Körper fortschreitet, so lange an den verschiedenen Stellen des Körpers eine Verschiedenheit der Temperatur stattfindet. Wird z. B. eine Metallstange an ihrem einen Ende erhitzt, so dauert es immer

einige Zeit, welche bei verschiedenen Metallen und bei Stangen verschiedener Dicke merklich verschieden ist, bis das andere Ende eine Temperaturerhöhung zeigt. Diese Temperaturerhöhung ist zugleich bei Stangen verschiedener Art eine sehr verschiedene; wenn eine Metallstange von etwa $0^m,3$ Länge an ihrem Ende glühend gemacht wird, so kann das andere Ende bald nicht mehr ohne Schaden angefasst werden, ein ebensolcher Stab von Holz oder von Glas kann indess an dem einen Ende noch so stark erhitzt werden, ohne dass sich das andere Ende merklich erwärmt.

Auf den ersten Blick scheint demnach das Verhalten der Wärme bei der Fortpflanzung durch Leitung ein ganz anderes zu sein als bei der Fortpflanzung durch Strahlung, denn während die Wärmestrahlen stets mit unmessbar grosser Geschwindigkeit sich ausbreiten, schreitet die Wärme bei der Fortpflanzung durch Leitung viel langsamer und in den verschiedenen Fällen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit fort. Indess mit Hülfe der im §. 27 aufgestellten Hypothese über die Absorption der Wärme können wir uns eine Vorstellung über die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung bilden, welche sie in den innigsten Zusammenhang mit der Strahlung bringt.

Denken wir uns eine Reihe von Körpern, welche wir der Einfachheit wegen als adiatherman voraussetzen wollen, in gleicher Entfernung von einander aufgestellt; dieselben seien in eine für Wärme undurchdringliche Hülle eingeschlossen. Nun werde der erste der Körper erwärmt. Er wird dann gegen den zweiten Körper Wärme ausstrahlen; dieser wird, da er adiatherman ist, keine Wärme hindurchlassen, sondern alle, welche er nicht zurücksendet, absorbiren und sich dann allmählich erwärmen; wenn seine Temperatur dann in Folge dieser Erwärmung höher geworden ist als diejenige des dritten Körpers, so wird er gegen diesen Wärme ausstrahlen, und dieser dann ebenfalls allmählich sich erwärmen, und so fort: der dritte wird nach der Erwärmung gegen den vierten strahlen und der vierte gegen den fünften. Das wird so lange fort gehen, bis die ganze Körperreihe dieselbe Temperatur hat; da aber jeder Erwärmung des folgenden Körpers erst diejenige des voranstehenden Körpers durch Absorption vorhergehen muss, so wird die Erwärmung der ganzen Körperreihe eine messbare und zwar eine nach der Natur der Körper verschiedene Zeit in Anspruch nehmen.

Ist die betrachtete Körperreihe nicht in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle eingeschlossen, so wird die Körperreihe niemals an den verschiedenen Stellen dieselbe Temperatur erhalten können. Wird der erste z. B. constant auf der Temperatur T gehalten, so wird der zweite, sobald seine Temperatur über diejenige der Umgebung gestiegen ist, nicht allein Wärme gegen den dritten Körper ausstrahlen, sondern auch gegen die Umgebung; das Maximum der Temperatur wird er deshalb dann erreichen, wenn die von ihm in einer gegebenen Zeit abgegebene Wärmemenge gleich wird derjenigen, welche er von dem ersten Körper in derselben Zeit erhält. Seine Temperatur wird daher dann um eine gewisse Grösse t kleiner sein als diejenige des ersten Körpers; so wird auch der dritte Körper im Maximum eine niedrigere Temperatur erhalten und so muss überhaupt die Temperatur der folgenden Körper immer niedriger sein. In welcher Weise die Temperatur in der Reihe abnimmt, das hängt davon ab, mit welcher Geschwindigkeit

sich die einzelnen Körper erwärmen, und eine wie grosse Wärmemenge sie an ihre Umgebung abgeben.

Denken wir uns nun wie bisher die Körper aus Atomen zusammengesetzt, so ergibt sich die Vorstellung über die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung hiernach von selbst. Ein Stab z. B. kann darnach aus einer Anzahl paralleler Atomschichten zusammengesetzt gedacht werden. Erwärmt man dessen eines Ende, so erhalten die dort befindlichen Atomschichten eine höhere Temperatur und strahlen dadurch gegen die folgenden Wärme aus. Da nun ein Körper diejenige Wärme, welche er ausstrahlt, auch vorzugsweise absorbirt, so wird diese Strahlung von den zunächst folgenden Schichten vollständig absorbirt werden, und auch diese werden allmählich ihre Temperatur erhöhen, um dann aber sofort wieder gegen die weiter folgenden Schichten Wärme auszustrahlen. In dieser Weise wird durch abwechselnde Absorption und Ausstrahlung wie in der vorhin betrachteten Körperreihe die Wärme durch den Stab sich fortpflanzen mit einer Geschwindigkeit, welche von der Zeit abhängt, deren die einzelnen Atomschichten zur Erwärmung bedürfen, welche also von der Natur des Stabes abhängt. Ist der Stab rings von einer für die Wärme ganz undurchdringlichen Hülle umgeben, so wird schliesslich die Temperatur des Stabes an allen Stellen dieselbe sein und damit wird ein stationärer Zustand eintreten. Wenn aber der Stab an seinem andern Ende oder in seiner ganzen Ausdehnung mit einer kältern oder für Wärme nicht undurchdringlichen Hülle umgeben ist, so wird gerade wie in der erwähnten Körperreihe die Temperatur niemals an allen Stellen dieselbe sein können, sondern sie wird mit der Entfernung der Punkte von dem warmen Ende abnehmen; der stationäre Zustand wird dann eingetreten sein, wenn jede Atomschicht an die folgende und an die Umgebung so viel Wärme abgibt, als sie in derselben Zeit von der vorhergehenden erhält. In welcher Weise dann die Temperatur vertheilt sein wird, das hängt ab von der Schnelligkeit, mit welcher die einzelnen Atomschichten sich erwärmen, und von der Wärmemenge, welche sie an die Umgebung abgeben, also von der Natur des Körpers.

Die Untersuchung der Wärmeleitung hat nun die Aufgabe, allgemein die Temperaturvertheilung in einem irgend wie beschaffenen Körper zu irgend einer Zeit zu bestimmen, wenn die Temperaturvertheilung zu einer bestimmten Zeit gegeben ist. Diese Aufgabe ist eine wesentlich mathematische, denn sie ist gelöst, wenn wir die Wärmemenge berechnen können, welche nach irgend einer Richtung durch einen Querschnitt von gegebener Grösse in dem Körper sich fortpflanzt, welche in demselben absorbirt wird und welche von demselben wieder abgegeben wird. Die Physik hat nur die Aufgabe, gewisse Constanten, welche bei dieser Rechnung benutzt werden müssen, die sogenannte innere und äussere Wärmeleitungsfähigkeit der Körper zu bestimmen.

Poisson[1]) hat die Aufgabe, wenn auch nicht in ihrer Allgemeinheit, so doch für viele Fälle nach der soeben entwickelten Vorstellung über die Wärmeleitung mathematisch gelöst. Er geht von der Voraussetzung aus, dass die Wärmestrahlung einer Atomschicht gegen die benachbarten proportional sei der Temperaturdifferenz der beiden Schichten, ferner

1) *Poisson*, Théorie mathématique de la chaleur. Paris 1835.

proportional der Dauer der Strahlung und schliesslich proportional einer Function des Abstandes der beiden Schichten von einander. Indem Poisson diese Bedingungen mathematisch ausdrückt, gelangt er dann zu gewissen Gleichungen, deren Behandlung zu Ausdrücken führt, in welchen die Temperaturvertheilung im Innern der Körper gegeben ist, wenn man den Zustand des Körpers zu bestimmter Zeit und die oben erwähnten Constanten der innern und der äussern Wärmeleitung kennt. Es würde die uns hier gestellten Grenzen überschreiten, wenn wir auf diese Rechnungen eingehen wollten, wir müssen daher in dieser Beziehung auf die Arbeiten von Poisson verweisen.

Zur Untersuchung der Wärmeleitung ist es indessen nicht nothwendig, sich an die entwickelte Vorstellung zu halten, eine einfachere Betrachtungsweise führt ebenfalls zum Ziel. Die Leitung der Wärme verhält sich nämlich gerade so wie das Fliessen einer Flüssigkeit oder eines Gases von einem Orte grösserer Spannung zu einem andern kleinerer Spannung; die Leitung der Wärme in einem Stabe lässt sich z. B. dem Fliessen eines Gases durch eine Röhre vergleichen, in welche an dem einen Ende hineingeblasen wird. Dem höhern Drucke an der einen Seite entspricht dann die höhere Temperatur des Stabes an dem einen Ende. Nach dieser Anschauungsweise hat Fourier[1]) die Aufgabe zu lösen versucht, wobei er nur die eine Annahme macht, dass die Wärmemenge q, welche ein Element eines Körpers an die nebenliegenden abgibt, proportional sei der Temperaturdifferenz der Elemente. Diese Annahme lässt sich nach den Gesetzen der Erkaltung rechtfertigen, da hiernach nur ein Fliessen der Wärme von Molekül zu Molekül stattfindet, und die Temperaturdifferenz benachbarter Moleküle jedenfalls nur klein sein kann. Für kleine Temperaturdifferenzen ist aber die Wärmeabgabe der Temperaturdifferenz proportional.

Auch nach dieser vereinfachten Betrachtungsweise sind wir hier nicht im Stande das Problem der Wärmeleitung aufzulösen; wir wollen nur einen einfachen schon vor Fourier von Biot[2]) entwickelten Fall etwas näher betrachten, der uns die Bedeutung der vorhin erwähnten Constanten der innern und äussern Wärmeleitungsfähigkeit kennen lehrt, und zum Verständniss der Methoden führt, welche man zur Bestimmung derselben angewandt hat.

Es sei ein Stab gegeben von der Länge l und dem Querschnitte q, welchen letztern wir als nur so gross voraussetzen wollen, dass seine Temperatur an allen Punkten dieselbe ist; derselbe sei ausser an seinen beiden Enden von einer für die Wärme ganz undurchdringlichen Hülle umgeben, so dass er keine Wärme abgeben kann. Dieser Stab werde an seinem einen Ende auf die Temperatur T erwärmt und constant auf derselben erhalten. Die Wärme wird sich dann durch den Stab fortpflanzen und nach einiger Zeit das andere Ende des Stabes über die Temperatur der Umgebung erheben. Da dieses Ende nun Wärme abgeben kann, so wird es schliesslich eine Temperatur annehmen, welche niedriger ist als T und höher als diejenige

---

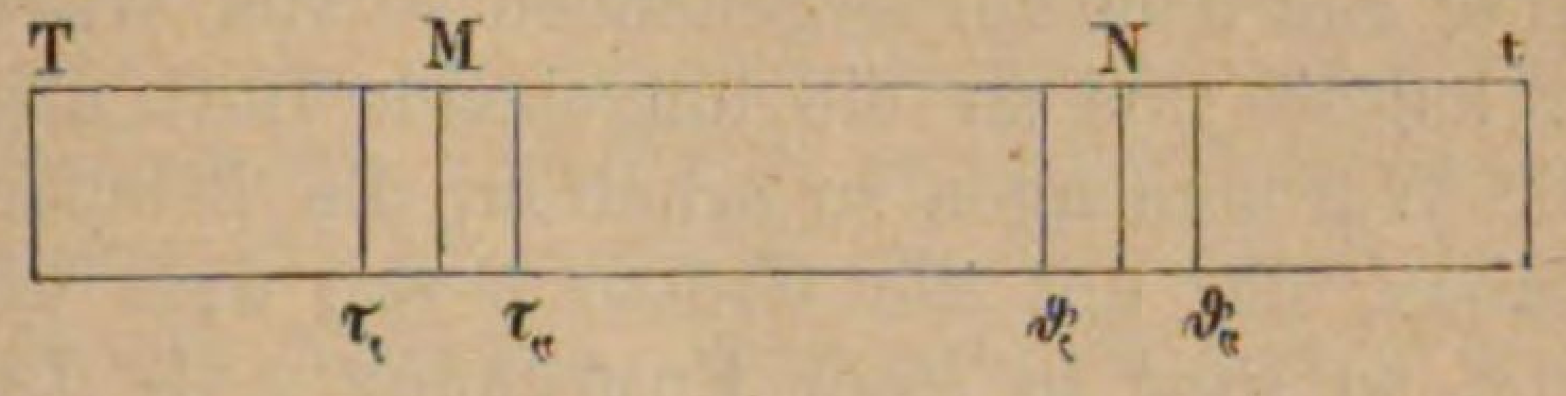
1) *Fourier*, Mémoires de l'Académie des sciences T. IV u. V. 1812. Théorie analytique de la chaleur. Paris 1822.

2) *Biot*, Traité de physique. Tome IV.

der Umgebung, sie sei t, während diejenige der Umgebung 0^0 sei, so dass T und t zugleich den Ueberschuss der Temperatur des Stabes an den betreffenden Stellen über diejenige der Umgebung bedeuten. Diese constante Temperatur wird dann eintreten, wenn das Ende des Stabes so viel Wärme von den wärmern Theilen des Stabes erhält, als es in derselben Zeit an die kältere Umgebung abgibt. Wenn das der Fall ist, muss auch in dem ganzen Stabe ein stationärer Wärmezustand vorhanden sein, da nur dann das Ende des Stabes eine constante Wärmemenge erhalten kann, wenn seine Temperatur um eine constante Grösse niedriger ist als diejenige der vorhergehenden Querschnitte des Stabes.

Damit nun aber dieser stationäre Zustand im Stabe eintreten kann, ist nothwendig, dass durch jeden Querschnitt desselben in gleichen Zeiten dieselbe Wärmemenge hindurchfliesse; denn wäre das nicht der Fall, würde z. B. durch einen Querschnitt des Stabes weniger Wärme hindurchfliessen, so würde vor demselben eine Anhäufung von Wärme, also eine Erhöhung der Temperatur eintreten, und der stationäre Zustand wäre gestört. Sei nun w die Wärmemenge, welche durch einen Querschnitt M (Fig. 50) des Stabes

Fig. 50.



hindurchfliesst, und w' diejenige, welche in derselben Zeit durch N geht, so muss demnach

$$w = w'$$

sein. Ist nun $\tau_{,}$ die Temperatur des unmittelbar vor M, $\tau_{,,}$ diejenige des unmittelbar hinter M liegenden Querschnittes, so ist nach der vorher gemachten Annahme

$$w = m\,(\tau_{,} - \tau_{,,}),$$

worin m eine Constante bedeutet. Sind $\vartheta_{,}$ und $\vartheta_{,,}$ die Temperaturen der ebenso zu N liegenden Querschnitte, so ist auch

$$w' = m\,(\vartheta_{,} - \vartheta_{,,})$$

und daraus folgt:

$$\tau_{,} - \tau_{,,} = \vartheta_{,} - \vartheta_{,,}$$

oder die Temperaturdifferenz zweier aufeinanderfolgender nebeneinanderliegender Querschnitte ist durch die ganze Länge des Stabes dieselbe. Das Gleiche muss dann auch für alle gleichweit von einander entfernte Querschnitte gelten, so dass die Temperatur in unserem Stabe nach einer arithmetischen Reihe abnimmt, wenn die Abstände vom Anfangspunkte nach einer ebensolchen Reihe wachsen.

Die Temperatur ϑ irgend eines um x von dem Anfangspunkte entfernten Querdurchschnittes ist daher

$$\vartheta = T - ax,$$

worin dann a die Temperaturdifferenz zweier um die Längeneinheit von einander entfernter Querschnitte ist, oder

$$a = \frac{T - t}{l}.$$

Bezeichnen wir nun jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Stabes hindurchfliesst, wenn zwei in der Entfernungseinheit von einander befindliche Querschnitte eine Temperaturdifferenz von 1^0 C. haben, mit k, so ist die in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Stabes hindurchfliessende Wärmemenge

$$w = kq \frac{T - t}{l}.$$

Diese soeben definirte constante Grösse k nennt man die innere Wärmeleitungsfähigkeit der Substanz des Stabes.

Das Gesetz der Temperaturvertheilung in dem Stabe muss ein anderes werden, wenn der Stab nicht von einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle, wenn er also z. B. von der Luft umgeben ist. Wir gelangen zu dem Gesetze in diesem Falle, wenn wir auch hier den Satz anwenden, dass der stationäre Zustand des Stabes dann eingetreten sein muss, wenn jedes Element des Stabes von dem vorhergehenden so viel Wärme erhält, als es an das folgende kältere und an die umgebende Luft abgibt. Bezeichnen wir nun, um die Wärmemengen zu erhalten, die Temperatur eines Querschnittes des Stabes, der um die Grösse x von dem erwärmten Punkte entfernt ist, mit t, so wird in einer Entfernung $x + dx$ die Temperatur sein $t - dt$. Nehmen wir nun an, dx und somit auch dt sei sehr klein, eigentlich unendlich klein, so wird man ohne merklichen Fehler annehmen dürfen, dass in diesem Stückchen des Stabes die Temperatur proportional dem Abstande von der Wärmequelle abnimmt; die Temperaturdifferenz zweier um die Abstandseinheit von einander entfernter Querschnitte würde dann sein, wenn die Temperatur in dieser Länge nach demselben Gesetze abnähme,

$$\frac{dt}{dx}$$

und deshalb wird die durch den Querschnitt des Stabes, der um x von der Wärmequelle entfernt ist, in der Zeiteinheit hindurchgehende Wärmemenge sein

$$w = qk \frac{dt}{dx},$$

worin k dieselbe Bedeutung hat wie vorhin, also die innere Wärmeleitungsfähigkeit des Stabes ist.

Um nun die Wärmemenge zu erhalten, welche durch den um $x + dx$ entfernten Querschnitt des Stabes hindurchgeht, müssen wir beachten, dass die Temperatur des um dx weiter entfernten Querschnittes des Stabes um $d(t - dt)$ niedriger ist als die des Querschnittes $x + dx$. Denn bezeichnen wir für einen Augenblick die Temperatur dieses letztern Querschnittes mit t', so muss die Temperatur um dt' abnehmen, wenn wir uns nochmals um dx von der Wärmequelle entfernen. Nun ist aber $t' = t - dt$, somit $dt' = d(t - dt)$. Bezeichnen wir nun den Unterschied zwischen diesen

Temperaturdifferenzen $dt - d(t - dt)$ als die zweite Differenz mit d^2t, so ist $d(t - dt) = dt - d^2t$. Für die Wärmemenge w', welche durch den Querschnitt $x + dx$ in der Zeiteinheit hindurchgeht, erhalten wir daher dem Vorigen ganz analog

$$w' = q \cdot k \cdot \frac{dt - d^2t}{dx}.$$

Die Wärmemenge w erhält das zwischen den beiden Querschnitten x und $x + dx$ enthaltene Element des Stabes, die Wärmemenge w' gibt es durch die innere Leitung an die folgenden kältern Schichten ab. Die Wärmemenge

$$w - w' = k \cdot q \cdot \left\{\frac{dt}{dx} - \frac{dt - d^2t}{dx}\right\} = k \cdot q \cdot \frac{d^2t}{dx}$$

erhält es also mehr, wie es in Folge der innern Leitung wieder abgibt. Da nun aber bei dem stationären Temperaturzustande jedes Element des Stabes ebenso viel Wärme abgeben muss, als es erhält, so muss diese Wärmemenge von dem Elemente des Stabes nach aussen oder durch äussere Leitung abgegeben werden. Bezeichnen wir demnach mit h die Wärmemenge, welche die Flächeneinheit in der Zeiteinheit nach aussen abgibt, wenn die Temperaturdifferenz der Oberfläche und der Umgebung gleich 1^0 ist, es ist dieses die äussere Wärmeleitungsfähigkeit, bezeichnen wir ferner den Umfang des Stabes mit p, so wird die von dem zwischen x und $x + dx$ liegenden Stabelemente in der Zeiteinheit, immer unter Voraussetzung die Umgebung habe die Temperatur 0^0, nach aussen abgegebene Wärmenge

$$h \cdot t \cdot pdx,$$

da dann pdx die Oberfläche des Stabelementes ist.

Nach dem Vorigen muss daher

$$k \cdot q \cdot \frac{d^2t}{dx} = h \cdot t \cdot pdx$$

oder

$$\frac{d^2t}{dx^2} = \frac{h \cdot p}{k \cdot q} \cdot t.$$

Diese Beziehung zwischen der Temperatur t irgend eines Querschnittes des Stabes und dem Unterschiede d^2t zwischen den Temperaturdifferenzen je zweier auf einander folgender um dx von einander entfernter Querschnitte liefert uns die Anwendung des Satzes, dass jedes Element des Stabes, wenn der stationäre Zustand eingetreten ist, ebenso viel Wärme abgeben muss, als es empfängt.

Aus dieser Beziehung folgt nun aber auch, das übersieht man leicht, ein ganz bestimmtes Gesetz für die Abnahme der Temperatur selbst längs des Stabes.

Die Integralrechnung lässt uns dieses Gesetz finden, sie zeigt, dass wenn A und B zwei zu bestimmende Constanten bedeuten und e die Grundzahl der natürlichen Logarithmen ist, zwischen der Temperatur t eines Querschnittes und seiner Entfernung x von der erwärmten Stelle die Gleichung besteht:

$$t = A \,.\, e^{x \,.\, \sqrt{\frac{h \,.\, p}{k \,.\, q}}} + B \,.\, e^{-x \,.\, \sqrt{\frac{h \,.\, p}{k \,.\, q}}}.$$

Kennt man demnach die Constanten A und B, sowie h, p, k und q, so kann man für jede Entfernung x von der erwärmten Stelle des Stabes die Temperatur des dort befindlichen Querschnittes berechnen.

Für einen bestimmten Fall ist es nun leicht, die Constanten A und B zu bestimmen, nämlich für den Fall, dass der Stab eine unendliche Länge, oder eine solche Länge l hat, dass das Ende des Stabes keine höhere Temperatur als die Umgebung, nach unserer Voraussetzung also die Temperatur 0 hat.

Da die Gleichung uns nämlich die Temperatur jedes Querschnittes des Stabes geben muss, so muss sie uns auch diejenige der auf die Temperatur T erwärmten Stelle des Stabes liefern; für diese ist aber $x = 0$, demnach muss

$$T = A \,.\, e^0 + B \,.\, e^{-0} = A + B.$$

Setzen wir nun aber $x = \infty$, so muss $t = 0$ sein, deshalb haben wir weiter

$$0 = A \,.\, e^{\infty} + B \,.\, e^{-\infty} = A \,.\, e^{\infty} + \frac{B}{e^{\infty}}$$

und dieser Gleichung kann nur dann genügt werden, wenn

$$A = 0.$$

Daraus folgt dann

$$B = T$$

und unsere Gleichung zwischen t und x wird

$$t = T \,.\, e^{-x \,.\, \sqrt{\frac{h \,.\, p}{k \,.\, q}}}.$$

Die Temperaturen der Querschnitte in den Entfernungen

$$x = l; \quad 2l; \quad 3l; \quad 4l$$

sind daher

$$t = T \,.\, e^{-l\sqrt{\frac{hp}{k \,.\, q}}};\; T \,.\, e^{-2l\sqrt{\frac{hp}{k \,.\, q}}};\; T \,.\, e^{-3l\sqrt{\frac{hp}{k \,.\, q}}};\; T \,.\, e^{-4l\sqrt{\frac{hp}{k \,.\, q}}}.$$

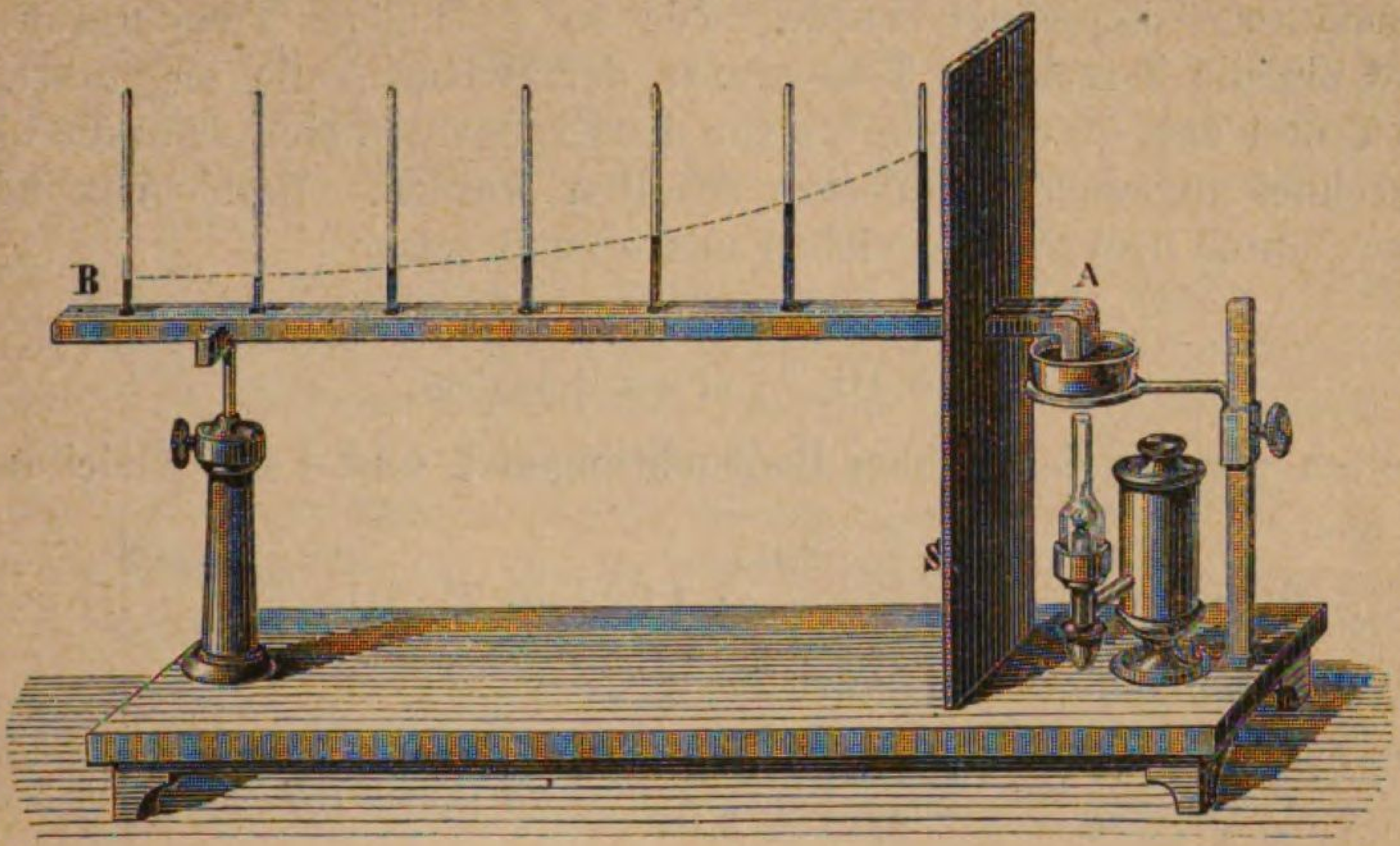
Es folgt somit, dass in einer solchen Stange die Temperaturen nach einer geometrischen Reihe abnehmen müssen, wenn die Abstände von der Wärmequelle in einer arithmetischen Reihe wachsen.

Diese Folgerung der Theorie der Wärmeleitung hat Biot[1]) durch mehrere Versuche experimentell bestätigt. Er nahm lange, sehr dünne Metallstangen AB (Fig. 51), welche an dem Ende A umgebogen waren und deren umgebogenes Ende in einen Napf mit Quecksilber tauchte, welches durch eine untergesetzte Lampe erwärmt wurde. Die Strahlung der Lampe gegen die Stangen wurde dadurch verhindert, dass die Stangen unmittelbar vor der Wärmequelle durch einen Schirm S hindurchgeführt waren. In die Stangen waren in nahezu gleichen Abständen kleine Löcher gebohrt, so gross, dass sie die Gefässe kleiner empfindlicher Thermometer aufnehmen

1) *Biot*, Traité de physique T. IV.

konnten, welche die Temperaturen der betreffenden Querschnitte anzeigten. Um die Temperaturangaben sicherer zu machen, war vorher in die Löcher

Fig. 51.



etwas Quecksilber gebracht, so dass die Kugeln der Thermometer ganz in demselben untertauchten. Zu den Beobachtungen wurde nun das Quecksilber im Gefässe so lange auf einer constanten Temperatur erhalten, bis sämmtliche in dem Stab befindliche Thermometer stationär geworden waren, die Stange also ihren stationären Temperaturzustand erreicht hatte. Die Stangen waren so lang, dass das Ende derselben keine Temperaturerhöhung zeigte.

Die Temperatur der Luft war bei dem sofort näher zu betrachtenden Versuche von Biot gleich $16^0,25$. Die obigen Gleichungen beziehen sich daher bei diesem Versuche, wie bei allen, bei denen die Temperatur der Umgebung nicht gleich Null ist, nicht auf die Temperaturen der Stange selbst, sondern auf den Ueberschuss der Temperatur der Stange über diejenige der umgebenden Luft. Folgende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate an einer eisernen Stange, deren Länge circa 2^m war. Die Bezeichnung der Thermometer 1, 2, 3 . . . ist von der erwärmten Stelle an gerechnet.

Nr. des Thermometers	Abstand desselben von der erw. Stelle x	Temperaturunterschied zwischen Luft und Stange		Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung
		beobachtet t	berechnet	
0	0,000 Decim.	$86^0,25$ C.	$85^0,60$ C.	+ $0^0,65$ C.
1	2,115 „	$29^0,37$ „	$29^0,37$ „	$0^0,00$ „
2	3,115 „	$17^0,50$ „	$17^0,70$ „	— $0^0,20$ „
3	4,009 „	$11^0,25$ „	$11^0,25$ „	$0^0,00$ „
4	4,970 „	$7^0,20$ „	$6^0,94$ „	+ $0^0,26$ „
5	5,920 „	$4^0,70$ „	$4^0,30$ „	+ $0^0,40$ „
6	7,777 „	$2^0,20$ „	$1^0,66$ „	+ $0^0,56$ „
7	9,671 „	$1^0,25$ „	$0^0,64$ „	+ $0^0,61$ „
8	11,556 „	$0^0,00$ „	$0^0,00$ „	$0^0,00$ „

Die Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung wurde so durchgeführt, dass zunächst aus zwei Beobachtungen die unbekannte $\sqrt{\frac{h \cdot p}{k \cdot q}}$ und die Constante T berechnet wurde. Die so gefundene Temperatur T ist neben 0 als die berechnete Temperatur der Wärmequelle angeführt. Mit diesem T und dem gefundenen Werthe des Exponenten sind dann die übrigen als berechnet angegebenen Werthe erhalten worden. Bezeichnen wir den Ausdruck unter dem Wurzelzeichen mit a^2 und setzen

$$e = 10^{\frac{1}{m}};\ m = 2{,}302585,$$

so erhalten wir aus den beiden Beobachtungen 2 und 4 die Gleichungen

$$29{,}37 = T \cdot 10^{-\frac{a}{m} \cdot 2{,}115};\ 11{,}25 = T \cdot 10^{-\frac{a}{m} \cdot 4{,}009},$$

und daraus in briggischen Logarithmen

$$\frac{a}{m} = \frac{\log 29{,}37 - \log 11{,}25}{4{,}009 - 2{,}115} = 0{,}2200767$$

und

$$\log T = \log 29{,}37 + 0{,}2200767 \cdot 2{,}115 = \log 85{,}60.$$

Wie die hiermit berechnete Tabelle zeigt, stimmen die aus der Theorie berechneten Werthe sehr gut mit den direkt beobachteten überein.

Ist die Stange nicht so lang, dass das eine Ende derselben nach Eintritt des stationären Zustandes eine höhere als die Temperatur der Umgebung hat, so muss man zur Berechnung der Temperaturen den allgemeinen Ausdruck anwenden. Die Constanten A und B lassen sich dann nur aus den Versuchen bestimmen; man kann indess auch ohne sie zu kennen das Gesetz ableiten, nach welchem die Temperaturen in dem Stabe abnehmen müssen.

In Abständen x gleich $r + l$, $r + 2l$, $r + 3l \ldots$ sind dann die Temperaturen

$$t = A \cdot e^{ra + la} + B \cdot e^{-ra - la}$$

$$t_1 = A \cdot e^{ra + 2la} + B \cdot e^{-ra - 2la}$$

$$t_2 = A \cdot e^{ra + 3la} + B \cdot e^{-ra - 3la},$$

und deshalb

$$t + t_2 = A \cdot e^{ra}\left(e^{la} + e^{3la}\right) + B \cdot e^{-ra}\left(e^{-la} + e^{-3la}\right)$$

$$= \left\{A \cdot e^{ra} \cdot e^{2la} + B \cdot e^{-ra} \cdot e^{-2la}\right\}\left\{e^{la} + e^{-la}\right\}$$

und daraus

$$\frac{t + t_2}{t_1} = e^{la} + e^{-la} = C.$$

Es muss demnach die Temperatur, wenn die Abstände von irgend einer Stelle des Stabes in arithmetischer Reihe zunehmen, von da ab in einer solchen Reihe abnehmen, dass, wenn man die Summe der Temperaturen

zweier Querschnitte durch die Temperatur des in der Mitte zwischen diesen liegenden Querschnittes dividirt, der Quotient durch die ganze Länge des Stabes constant ist.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass der vorhin betrachtete Fall einer unendlich langen Stange unter dieses allgemeine Gesetz fällt, da die geometrische Reihe eine solche ist, bei welcher der Quotient aus der Summe je zweier abwechselnder Glieder und dem dazwischen liegenden eine constante Grösse ist.

Die sofort zu erwähnenden Versuche von Despretz, sowie von Wiedemann und Franz haben gezeigt, dass in der That bei gut leitenden Metallstangen die Abnahme der Temperatur durch dieses Gesetz dargestellt wird.

Auch für den nicht stationären Zustand der Temperatur in einem Stabe kann man leicht eine der p. 267 für den stationären Zustand erhaltenen analoge Gleichung ableiten, welche die Temperaturänderung irgend einer Stelle des Stabes in ihrer Abhängigkeit von der Zeit darstellt. Wie wir p. 267 zeigten, ist bei dem stationären Zustande der Ueberschuss der in der Zeiteinheit in ein Stück des Stabes von der Länge dx eintretenden über die im Stabe aus demselben Stück ausfliessende Wärme gegeben durch

$$kq \cdot \frac{d^2t}{dx}.$$

Ist der stationäre Zustand noch nicht erreicht, so können wir doch in einem unendlich kleinen Zeittheilchen dz den augenblicklichen Zustand als constant ansehen, und erhalten dann für die in diesem Zeittheilchen in das Stück des Stabes mehr einfliessende als im Innern des Stabes weiterfliessende Wärme den Ausdruck

$$kq \cdot \frac{d^2t}{dx} \cdot dz;$$

wo dann t die Temperatur des betrachteten Querschnittes zur Zeit z bedeutet. Das Stück dx strahlt nun aber gleichzeitig Wärme nach aussen, und die in dem Zeittheilchen dz nach aussen abgegebene Wärmemenge ist

$$t \,.\, h \,.\, p \,.\, dx \,.\, dz,$$

so dass die in diesem Zeittheilchen dx sich anhäufende Wärme ist

$$\left(kq \cdot \frac{d^2t}{dx} - hp \,.\, dx \,.\, t\right) dz.$$

In Folge dieser Wärmeanhäufung wird die Temperatur des betrachteten Stückes um einen solchen Werth dt steigen, dass das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Gewichte des Stückes dx des Stabes multiplicirt mit dt, wodurch wir nach §. 14 die zur Erwärmung dieses Stabstückes um dt erforderliche Wärmemenge erhalten, gleich ist jener in dem Stücke aufgehäuften Wärmemenge. Setzen wir die specifische Wärme des Stabes gleich c, seine Dichtigkeit gleich δ, so erhalten wir deshalb

$$c \cdot q \cdot dx \cdot \delta \cdot dt = \left(kq \cdot \frac{d^2t}{dx} - hp \cdot dx \,.\, t\right) dz$$

und daraus

$$\frac{dt}{dz} = \frac{k}{\delta \,.\, c} \cdot \frac{d^2t}{dx^2} - \frac{hp}{\delta \,.\, c \,.\, q} \cdot t.$$

Diese Gleichung ist der allgemeinste Ausdruck für die Wärmeleitung in einem Stabe, sie schliesst deshalb auch den vorher im Speciellen betrachteten Fall des stationären Temperaturzustandes in sich. Man erkennt das sofort; denn ist die Temperatur stationär geworden, so ist $\frac{dt}{dz}$ gleich 0, da dann an jeder Stelle des Stabes die Temperatur constant ist, so lange der stationäre Zustand dauert. Damit wird dann aber

$$\frac{k}{c \cdot \delta} \cdot \frac{d^2t}{dx^2} = \frac{hp}{qc\delta} \cdot t$$

oder

$$\frac{d^2t}{dx^2} = \frac{hp}{kq} \cdot t,$$

wie wir p. 267 direkt ableiteten.

Wenn der stationäre Zustand im Stabe nicht besteht, so ändert sich die Temperatur an jeder Stelle des Stabes mit der Zeit, wie das auch obige Gleichung zeigt. Das Gesetz dieser Aenderung hängt aber wesentlich ab von der Art, wie die Erwärmung stattfindet; die allgemeine Gleichung allein führt deshalb auch nicht zu einer bestimmten Abhängigkeit der Temperatur von z und x; um eine solche zu erhalten, muss die Art der Erwärmung des Stabes noch genauer bestimmt werden. Wir werden im nächsten Paragraphen zwei Fälle besprechen, bei denen diese nähern Bestimmungen gemacht sind, wenn wir auch wegen der Schwierigkeit der mathematischen Behandlung dieselben nicht eingehender untersuchen können.

§. 32.

Leitungsvermögen fester Körper. Aus dem im vorigen Paragraphen näher betrachteten Falle ergibt sich, dass zur Lösung der die Wärmeleitung betreffenden Aufgaben die beiden Constanten k und h, die innere und die äussere Wärmeleitungsfähigkeit der verschiedenen Substanzen bekannt sein müssen. Die letztere Constante bedeutet, wie wir sahen, jene Wärmemenge, welche durch die Einheit der Oberfläche eines Körpers in der Zeiteinheit in das angrenzende Mittel übergeht, wenn die Temperaturdifferenz des Körpers und seiner Umgebung gleich 1° C. ist.

Was zunächst diese letztere angeht, so folgt aus der Definition derselben, dass sie sich aus der Erkaltungsgeschwindigkeit des betreffenden Körpers bestimmen lässt. Die Erkaltungsgeschwindigkeit gibt an, um wie viel Grade die Temperatur eines Körpers in der Zeiteinheit sinken würde, wenn die Abkühlung einfach der Zeit proportional wäre. Die in der Zeiteinheit von einem Körper bei constanter Temperatur abgegebene Wärmemenge ist daher gleich dem Produkte aus dem Gewichte des Körpers P, seiner specifischen Wärme c und der Geschwindigkeit v der Erkaltung. Ist daher t die Temperatur des Körpers, ϑ diejenige des angrenzenden Mittels und S die Grösse der Oberfläche des Körpers, so ist

$$h\,(t - \vartheta) = \frac{P \cdot c \cdot v}{S}.$$

Wie wir sahen, können wir nun, so lange $t - \vartheta$ nicht grösser als 50—60° ist, setzen

$$v = K(t - \vartheta),$$

und somit

$$h = \frac{P \cdot c}{S} \cdot K.$$

Man würde also, um z. B. die äussere Wärmeleitungsfähigkeit irgend einer Substanz in der Luft, oder in einer Flüssigkeit zu bestimmen, ein mit der Substanz bedecktes Thermometer in der Luft oder in der Flüssigkeit erkalten lassen müssen.

Die äussere Wärmeleitungsfähigkeit h ist den früher mitgetheilten Gesetzen der Ausstrahlung und Erkaltung gemäss auch für solche Temperaturdifferenzen, für welche das einfache Gesetz gilt, keine constante Grösse, sondern ändert sich mit der Natur des Mittels, in welchem der Körper sich befindet. Sie ist deshalb nicht eine bestimmte ein für allemal bei einem gegebenen Körper constante Grösse, sondern hängt jedesmal von den Umständen des Versuches ab.

Die innere Leitungsfähigkeit k der verschiedenen Substanzen hat man vielfach und nach verschiedenen Methoden zu bestimmen gesucht. Die erste Methode, welche Fourier[1]) und Péclet[2]) benutzten, besteht darin, dass man die Wärmemenge beobachtet, welche durch eine Metallplatte von bestimmter Dicke in gegebener Zeit hindurchgeht, deren Seitenflächen auf einer bestimmten Temperatur erhalten werden. Ist die Platte so angebracht, dass sie keine Wärme verliert, dass durch die eine Fläche die Wärme in dieselbe eintritt und sämmtliche Wärme durch die andere Fläche wieder austritt, so muss für diese das in dem vorigen Paragraphen unter der Voraussetzung, dass der Stab in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sich befindet, entwickelte Gesetz der Temperaturvertheilung gelten. Ist demnach T die Temperatur der einen, t diejenige der andern Grenzfläche, ist ferner q der Querschnitt, d die Dicke der Platte und w die in der Zeit x hindurchgegangene Wärmemenge, so ist

$$w = k \cdot q \cdot \frac{T - t}{d} \cdot x.$$

Sind daher w, T, t und x durch die Beobachtung bestimmt, so lässt sich k berechnen.

Wir wollen hier nur die Methode von Péclet etwas genauer betrachten und an ihr die Schwierigkeiten derselben zeigen.

Der von Péclet benutzte Apparat ist Fig. 52 abgebildet. Ein Cylinder von Weissblech $ABCD$ ist von einem zweiten weitern Cylinder $A'\,B'\,C'\,D'$ so umgeben, dass zwischen beiden ein Zwischenraum von circa 1 Decim. bleibt. Unten ist der Zwischenraum beider Cylinder durch einen Korkring, in welchen der innere Cylinder wasserdicht eingesetzt ist, geschlossen. Dieser Korkring bildet den auch nach unten offenen Hals des innern Cylinders.

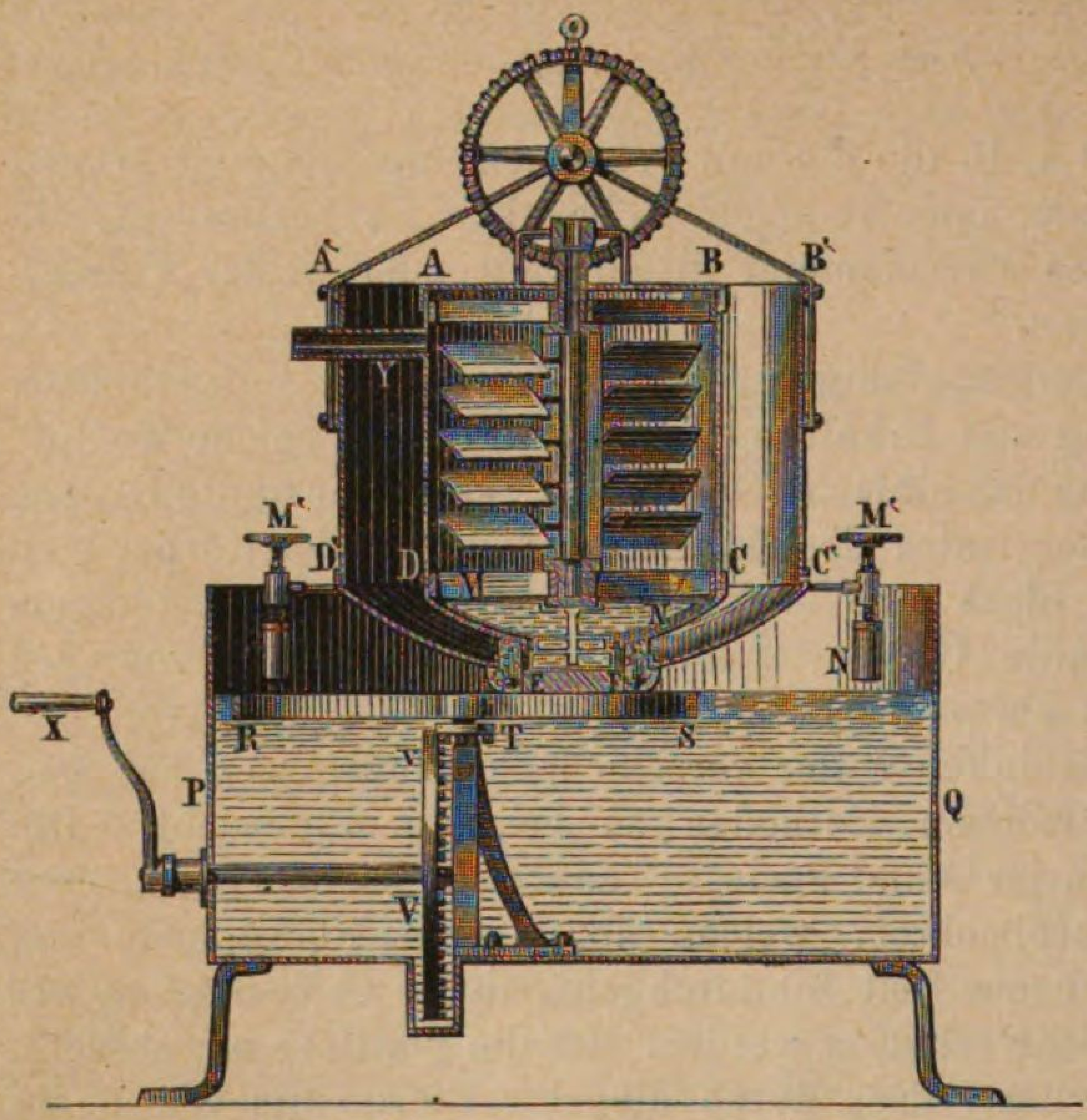
---

1) *Fourier*, Ann. de chim. et de phys. T. XXXVII. Poggend. Ann. Bd. XIII.

2) *Péclet*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. II. Poggend. Ann. Bd. LV.

In den Korkring ist mit Stiften und Kitt die Metallplatte EF eingesetzt, welche den innern Cylinder nach unten wasserdicht verschliesst. Der Zwischenraum zwischen den beiden Cylindern wird dann locker mit gekämmter Wolle angefüllt, um zu verhindern, dass dem innern Cylinder anders als durch die Metallplatte Wärme zugeführt oder genommen werden kann. Der innere Cylinder wird mit Wasser von der Temperatur t gefüllt, und nun der ganze Apparat in ein grosses Gefäss PQ gesetzt, so dass die Stellschrauben $M' M'$ auf den Unterlagen $N' N'$ ruhen und die Platte EF in das Wasser des untern Gefässes taucht, welches die Temperatur T hat.

Fig. 52.



In dem Gefässe $ABCD$ war ein Rührapparat angebracht, der aus einem kupfernen Rohre bestand, an welchem eine Anzahl geneigter Flügel befestigt waren. Im Innern des Rohres befand sich das Thermometer zur Beobachtung der Temperatur des Wassers. Der Rührer wurde durch ein oben auf dem Apparate befindliches gezähntes Rad getrieben, welches in einen Trieb des kupfernen Rohres eingriff. Um die Axe des Rührers zu tragen, war in dem innern Gefässe eine Stange MN befestigt. Unterhalb derselben setzte sich der Rührer fort und trug an einem Rahmen Stücke von Haartuch, welche auf der Platte EF schleiften, um die Wasserschicht, welche die Platte bedeckte, immerfort zu erneuern. Zu demselben Zwecke befand sich an der untern Seite der Platte ein Rad RS, dessen Flügel von Tressen waren, und welches durch das mit der Kurbel x bewegte Zahnrad VV gedreht wurde. Der Zweck dieser Vorrichtung wird sofort klar werden.

Zunächst untersuchte nun Péclet, ob die theoretische Vorraussetzung dieser Methode richtig sei, nämlich ob in der That die Wärmemenge, welche die Platte durchsetzte, der Temperaturdifferenz der untern und obern Seite der Platte proportional sei. Ist das der Fall, so müssen die Temperaturdifferenzen zwischen dem Wasser des obern und des untern Gefässes demselben Gesetze folgen, wie die Temperaturdifferenzen eines erkaltenden Körpers und seiner Umgebung, so lange das einfache Gesetz der Erkaltung richtig ist. Denn zwischen den beiden Wassermassen, welche durch die Platte getrennt sind, tritt ebenso eine Ausgleichung der Temperatur ein, wie zwischen dem erkaltenden Körper und seiner Umgebung, mit dem Unterschiede nur, dass hier der wärmere Körper seine Temperatur behält

und diejenige des kältern allmählich steigt. Bezeichnen wir demnach die Erwärmungsgeschwindigkeit der obern Wassermenge, dieselbe in der Bedeutung genommen, wie früher §. 26 und 29 die Erkaltungsgeschwindigkeit, mit $a \,.\, \vartheta$, die Temperaturdifferenz beider Wassermengen zu Anfang des Versuches mit ϑ_0, diejenige nach der Zeit x mit ϑ, so muss

$$\vartheta = \vartheta_0\, e^{-a \,.\, x} = \vartheta_0 \cdot 10^{-\frac{a \,.\, x}{m}}$$

sein, worin wieder m der Modulus der briggischen Logarithmen ist. Daraus erhält man

$$a = \frac{m}{x} (\log \vartheta_0 - \log \vartheta).$$

Das Gesetz zeigte sich strenge richtig, denn wurde bei ein und derselben Versuchsreihe aus irgend einer zur Zeit x beobachteten Temperatur ϑ die Grösse a berechnet, so ergab sich immer derselbe Werth. Ist nun P die Wassermenge des obern Gefässes, oder genauer der Wasserwerth des Gefässes $ABCD$ mit Wasser und Rührer, so ist das Produkt $P \,.\, a$ die Wärmemenge, welche durch die Platte EF in der Zeiteinheit hindurchgegangen wäre, wenn die Temperaturdifferenz der untern und obern Seite während dieser Zeit constant 1^0 C. gewesen wäre. Es bedarf das wohl keiner weitern Erläuterung, da es sich nach dem Frühern unmittelbar aus der Bedeutung der Grösse a ergibt, die wir damals den Umständen der Versuche gemäss gleich $\frac{S \cdot E}{P \cdot c}$ fanden.

Daraus folgt dann weiter, dass

$$P \,.\, a = \frac{k \,.\, q}{d}.$$

Bei Platten verschiedener Dicke musste daher die aus diesen Versuchen sich ergebende Grösse a der Dicke der Platten umgekehrt proportional sein. Als nun Péclet an seinem Apparate noch nicht die Vorrichtungen angebracht hatte, welche immerfort an den Platten herstreiften und so die Wasserschicht, welche die Platten durch Adhäsion bedeckten, immerfort erneuerten, fand sich, dass die Constante a fast vollständig von der Dicke der Platten unabhängig war. Péclet vermuthete den Grund dieses Unterschiedes von Theorie und Erfahrung darin, dass sich die Platte an ihrer untern und obern Seite in Folge der Adhäsion mit einer stagnirenden Wasserschicht bedeckt hätte, von denen die untere keineswegs die Temperatur des Wassers im untern Gefässe, sondern eine niedrigere und die obere keineswegs die von dem Thermometer des obern Gefässes angegebene Temperatur hatte, sondern eine höhere. Die Wärme hatte daher in der That nicht nur die Metallplatte, sondern ausser dieser auch die beiden sie einschliessenden Wasserschichten zu durchdringen. Da nun aber das Wasser sehr viel schlechter leitet als irgend ein Metall, so wird der Einfluss der Metallplatte fast verschwinden müssen.

Nach Einbringen der Rührapparate zeigte sich nun in der That a sehr viel grösser und zugleich der Dicke d der Metallplatte umgekehrt proportional. So fand sich, als in dem obern Gefässe Wasser von gewöhnlicher Temperatur circa 15^0, und in dem untern solches von 24^0 war, dass bei

2 Bleiplatten, deren eine 20^{mm}, die andere 15^{mm} dick war, die Zeiten gleicher Temperaturerhöhung des obern Wassers 500″ und 380″ waren; wie man sieht, verhalten sich diese Zeiten wie 1 zu 0,75, die Werthe von a verhalten sich demnach, wie es die Theorie verlangt, wie 0,75 zu 1.

Der Werth von a, den Péclet bei dem Versuche mit der 20^{mm} dicken Bleiplatte erhielt, war

$$a = 0{,}000294.$$

Den Wasserwerth P des obern Gefässes gibt er zu 3,2870 Kilogr., den Querschnitt der Platte FE zu 0,005026 Quadratmeter; daraus erhält er für die Wärmemenge, welche eine Bleiplatte von der Dicke 1^{mm}, und der Oberfläche 1 Quadratmeter in einer Sekunde durchdringt, wenn die Temperaturdifferenz der beiden Flächen der Platte constant 1^0 C. beträgt:

$$k = \frac{d \cdot P \cdot a}{q} = \frac{20 \cdot 3{,}2870 \cdot 0{,}000294}{0{,}005026} = 3{,}84,$$

eine Zahl, welche uns die innere Wärmeleitungsfähigkeit des Bleies in den gewählten Einheiten liefert.

Es scheint indess auch so Péclet noch nicht gelungen zu sein, den Einfluss dieser Wasserschichten ganz zu heben; denn nach neuern sofort zu besprechenden Versuchen von Neumann[1]) berechnet sich mit Zuhülfenahme der gleich anzugebenden Zahlen von Wiedemann und Franz die Wärmeleitungsfähigkeit des Bleies zu

$$k = 12{,}8.$$

Die übrigen Methoden zur Bestimmung von k sind Anwendungen der in dem vorigen Paragraphen abgeleiteten Sätze über die Temperaturvertheilung in einer Stange, deren Querschnitt so klein ist, dass alle Punkte derselben gleiche Temperatur haben. Ingenhouss, Despretz, Wiedemann und Franz, sowie Forbes benutzten den stationären Temperaturzustand, Ångström und Neumann beobachteten den Gang der Temperatur in auf bestimmte Weise erwärmten Stäben. Die erstern drei Untersuchungen beschränkten sich darauf, die Leitungsfähigkeiten verschiedener Substanzen zu vergleichen, die letztern drei suchten dieselben, wie Péclet, nach absolutem Maasse zu bestimmen.

Bestimmt man die Temperaturen t, t', t'' dreier äquidistanter Punkte, deren Abstand gleich l ist, so ist, wie wir sahen, beim stationären Zustande

$$\frac{t + t''}{t'} = e^{a \cdot l} + e^{-a \cdot l},$$

worin

$$a = \sqrt{\frac{h \cdot p}{k \cdot q}}.$$

Setzen wir nun

$$\frac{t + t''}{t'} = 2r,$$

so wird

$$e^{2al} + 1 = 2r \cdot e^{al},$$

1) *F. Neumann*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. LXVI.

und daraus

$$e^{a \cdot l} = r + \sqrt{r^2 - 1} = 10^{\frac{a \cdot l}{m}},$$

folglich in briggischen Logarithmen

$$a = \sqrt{\frac{hp}{kq}} = \frac{m}{l} \cdot \log \left\{ r + \sqrt{r^2 - 1} \right\},$$

und weiter

$$k = \frac{hpl^2}{q} \frac{1}{m^2 \log^2 \left\{ r + \sqrt{r^2 - 1} \right\}}.$$

Für einen andern Stab hat man, wenn man in ebenfalls um l von einander entfernten Punkten beobachtet,

$$k' = \frac{h'p'l^2}{q'} \frac{1}{m^2 \log^2 \left\{ r' + \sqrt{r'^2 - 1} \right\}}.$$

Ueberzieht man nun beide Stäbe mit derselben Substanz, etwa mit einer dünnen Schicht Firniss, oder indem man sie versilbert, so wird dadurch $h = h'$, und wir erhalten

$$\frac{k}{k'} = \frac{q' \cdot p}{q \cdot p'} \cdot \frac{\log^2 \left\{ r'^2 + \sqrt{r'^2 - 1} \right\}}{\log^2 \left\{ r^2 + \sqrt{r^2 - 1} \right\}}$$

für das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten der beiden Stäbe. Man sieht, wie diese Methode sehr geeignet ist, die Leitungsfähigkeiten verschiedener Substanzen zu vergleichen.

Hat man Stäbe von solcher Länge, dass das eine Ende derselben keine höhere als die Temperatur der Umgebung hat, so kann man das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten durch die einfache Beobachtung der Abstände von der erwärmten Stelle, in welchen die Temperaturen der Stäbe dieselben sind, erhalten. Denn in dem Falle haben wir für 2 Stäbe

$$t = T \,.\, e^{-ax}$$

$$t = T \,.\, e^{-a'x'}$$

$$\log \frac{T}{t} = a \,.\, x \,.\, \log e \,,\; \log \frac{T}{t} = a'\, x' \,.\, \log e$$

$$\frac{a}{a'} = \frac{x'}{x}.$$

Werden auch hier wieder die Stäbe sämmtlich mit dem gleichen Ueberzug versehen, so ist $h = h'$, und gibt man überdies allen Stäben gleichen Querschnitt und Umfang, so ist $p = p'$ und $q = q'$, und man erhält

$$\frac{k'}{k} = \frac{x'^2}{x^2}.$$

Unter diesen Umständen verhalten sich also die innern Leitungsfähigkeiten zweier Substanzen wie die Quadrate der Abstände derjenigen Querschnitte von der erwärmten Stelle, welche gleiche Temperaturen haben.

Letztern Weg zur Vergleichung der Leitungsfähigkeiten schlug Ingenhouss[1]) ein; er befestigte in die eine Wand eines parallelepipedischen

1) *Ingenhouss*, Journal de physique T. XXXIV. Gren's Journal der Physik. Bd. I.

Kastens eine Anzahl Stäbe verschiedener Metalle, aber gleicher Dicke und überzog dieselben mit einer dünnen Wachsschicht. Der Kasten wurde mit siedendem Wasser gefüllt und dann beobachtet, wie weit auf den verschiedenen Stäben die Schmelzung des Wachses vorschritt. Der äusserste Abstand, bis zu welchem das Wachs geschmolzen war, gab die Abstände der Schmelztemperatur des Wachses auf den verschiedenen Stäben. Die Leitungsvermögen derselben verhielten sich also wie die Quadrate dieser Abstände.

Die Beobachtungsmethode von Despretz[1]) war derjenigen von Biot ganz gleich, er erwärmte nur den Stab direkt mit einer Argand'schen Lampe, und nahm die Stäbe nicht so lang, dass die Temperatur des Endes gleich derjenigen der Umgebung war. Alle Stangen waren gleich dick und hatten einen quadratischen Querschnitt. Sie waren, um der Grösse h immer denselben Werth zu geben, sämmtlich mit demselben Firniss überzogen. Die Thermometer waren stets in Abständen von je 10 Cm. angebracht.

Folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Despretz's Versuchen.

Thermometer	Kupferstange		Eisenstange		Zinnstange		Bleistange	
	Temperatur-übers. über die der Luft	$2r$	Temperatur-übers. über die der Luft	$2r$	Temperatur-übers. über die der Luft	$2r$	Temperatur-übers. über die der Luft	$2r$
1stes	66°,36 C.	—	62°,90 C.	—	63°,41 C.	—	65°,13 C.	—
2tes	46°,28 „	2,14	36°,69 „	2,34	35°,17 „	2,42	29°,42 „	2,72
3 „	32°,62 „	2,15	20°,52 „	2,34	21°,32 „	2,36	14°,93 „	2,64
4 „	24°,32 „	2,11	12°,32 „	2,33	15°,52 „	—	9°,99 „	—
5 „	18°,63 „	2,17	8°,19 „	2,31	—	—	—	—
6 „	16°,18 „	—	6°,61 „	—	—	—	—	—

Despretz setzte nun die Leitungsfähigkeit des Goldes gleich 1000, und berechnete darnach diejenige der andern Metalle nach den oben gegebenen Gleichungen wie folgt:

Gold . . .	1000,0	Eisen . . .	374,3	Marmor . . .	23,6
Silber . .	973,0	Zink . . .	363,0	Porzellan . .	12,2
Platin . .	981,0	Zinn . . .	303,9	Ziegel	11,4
Kupfer . .	898,2	Blei	179,6.		

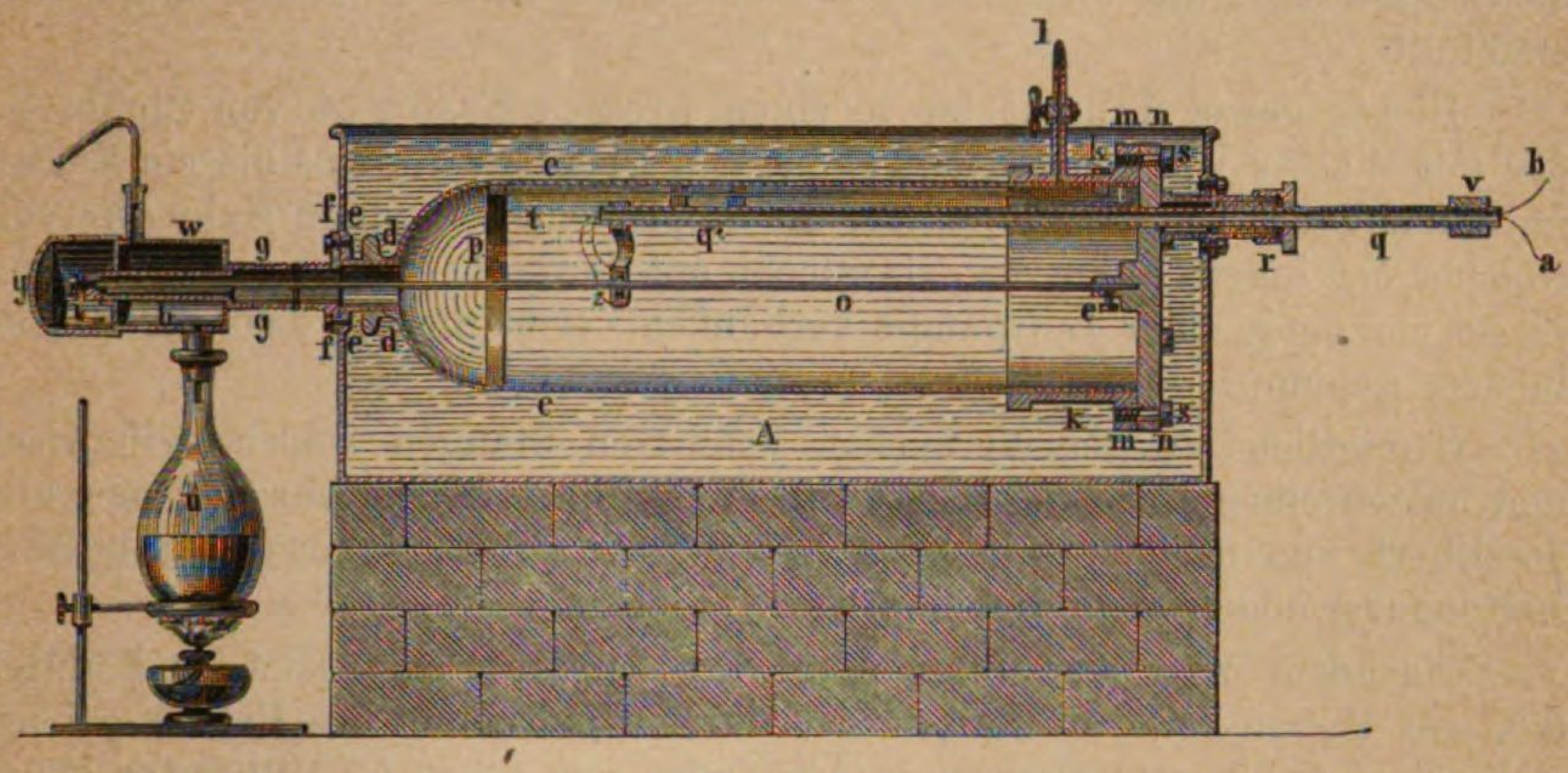
Diese Zahlen bezeichnet man gewöhnlich als die relative Leitungsfähigkeit der Körper.

Gegen Despretz's Versuchsmethode lässt sich der Einwurf machen, dass die Temperaturvertheilung wegen der grossen Dicke der Stangen und wegen der angebrachten Höhlungen nicht den Voraussetzungen gemäss sei, dass verschiedene Punkte eines und desselben Querschnittes eine verschiedene Temperatur haben könnten.

1) *Despretz*, Ann. de chim. et de phys. T. XIX u. XXXVI. Poggend. Ann. Bd. XII.

Deshalb haben zuerst Langberg[1]) und später Wiedemann und Franz[2]) die Temperatur der Stäbe an den verschiedenen Punkten mit einer kleinen Thermosäule bestimmt. Der Apparat, den Wiedemann und Franz benutzten, und in welchem einige kleine Fehlerquellen der Langberg'schen Anordnung vermieden waren, ist Fig. 53 dargestellt. Die zu untersuchenden Stangen *o*

Fig. 53.



wurden horizontal in einer grossen Glasglocke *cc* befestigt, welche 0m,5 lang und 0m,16 im Diameter auf einen 0m,16 langen Cylinder von Kupferblech luftdicht aufgekittet war. Der Kupfercylinder *k* wurde an seinem Ende mit einer Messingplatte *ss* verschlossen; in der Mitte derselben befand sich eine Hülse *e*, in welche das eine Ende der Stange eingesetzt wurde. Das andere Ende der Stange befand sich in dem Rohre *h*, welches sich bei *gg* erweiterte und luftdicht in das in den Tubulus *dd* der Glocke eingekittete Rohr *ff* eingesetzt war. Eine Schraube *i* verschloss das andere Ende des Rohres *h* luftdicht.

Um die so in der Axe der Glasglocke ausgespannten Stangen zu erwärmen, war auf das Rohr *h* ein 5 Cm. weiter, 8 Cm. langer Cylinder *w* von Messingblech aufgeschoben, durch welchen beständig Wasserdampf strömte, der im Kolben *u* entwickelt wurde. Um das Ende *i* des Rohres *h*, sowie den Erwärmungsapparat selbst vor Luftströmungen zu schützen, war ausserdem auf den Cylinder *w* die mit Watte gefüllte Blechkappe *y* aufgesetzt und der Blechcylinder *w* ebenfalls mit Watte umwunden.

Das Thermoelement *z*, bestehend aus einem dünnen Eisen und Neusilberdraht, war durch eine Stahlfeder an das hohle Messingrohr *qq'* befestigt. Dieses in Viertelzolle getheilte Rohr war mit der hölzernen Handhabe *v* in der Stopfbüchse *r* verschiebbar. Die Stopfbüchse *r* befand sich an dem Ende eines luftdicht in die Scheibe eingesetzten Messingrohres von 14 Cm. Länge und 2,5 Cm. Weite. Das Rohr *qq'* hatte ausserdem eine Führung an der Stange *tt*. Das Thermoelement war an der Stahlfeder *z* auf zwei Elfenbein-

---

1) *Langberg*, Poggend. Ann. Bd. LXVI.
2) *Wiedemann* und *Franz*, Poggend. Ann. Bd. LXXXIX.

aufsätzen geradlinig und so ausgespannt, dass, wenn die Feder gegen den Stab hingedreht wurde, nur die Löthstelle der beiden feinen Drähte den zu untersuchenden Stab berührte. Von den Enden des Thermometers gingen, wie es die Zeichnung zeigt, die Leitungsdrähte durch das Rohr qq', traten bei a und b hervor und wurden von da zu dem Galvanometer fortgeleitet. Damit die Drähte im Innern des Rohres qq' fest lagen und sich nicht berührten, war dieses Rohr mit einem Kitte aus Schellack und Wachs angefüllt.

Dieser ganze Apparat lag in einem grossen Kasten A von Zinkblech, der mit Wasser von constanter Temperatur gefüllt war. Aus diesem Kasten ragte nur der Erwärmungsapparat, die Stopfbüchse r und ein Hahn l hervor, welcher den innern Raum der Glasglocke mit der äussern Luft in Verbindung setzte und, mit einer Luftpumpe verbunden, ermöglichte, dass die Glocke luftleer gepumpt werden konnte.

Sämmtliche zu den Versuchen benutzten Stangen waren cylindrisch und hatten einen Durchmesser von 5—6 Millimeter; sie waren ferner alle versilbert und nachher mit einer Kratzbürste polirt, so dass das äussere Leitungsvermögen stets dasselbe war.

Nachdem nun eine Stange in den Apparat eingesetzt und durch längeres Heizen erwärmt war, wurde durch Umdrehung des Rohres qq' um sich selbst das Thermoelement in Abständen von 52 zu 52 Millimeter gegen die Stange gedrückt. In 4—6 Sekunden hatte sich die Wärme der berührten Stelle der Stange der Löthstelle des Thermoelements mitgetheilt und der Magnet des Galvanometers eine constante Ablenkung erhalten. Indem man vorher das Thermoelement auf bestimmte Temperaturen erwärmt hatte und die Ablenkungen am Galvanometer, welche diesen Temperaturen entsprachen, beobachtet und in einer Tabelle zusammengestellt hatte, konnte man sofort die jeder Ablenkung entsprechende Temperatur erhalten.

Zwischen je zwei Anlegungen des Thermoelementes liess man ferner so viel Zeit verstreichen, bis das Thermoelement wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hatte.

Wie man sieht, ist diese Versuchsmethode von den Vorwürfen der Despretz'schen frei, da die Stangen so dünn waren, dass es keinem Zweifel unterworfen sein konnte, dass die Temperaturen an allen Punkten eines Querschnittes dieselben seien, und da wegen der geringen Masse des Thermoelementes durch das Anlegen desselben keine Aenderung in dem Wärmezustand des Stabes eintreten konnte.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Beobachtungen nach dieser Methode; die erste Columne gibt den Anlegepunkt des Thermoelements an die Stange; neben 0 steht in den Columnen, welche mit t überschrieben sind, der Temperaturüberschuss des der Wärmequelle nächsten Punktes, an welchem das Thermoelement angelegt wurde, über die Temperatur der Umgebung. Die Zahlen 1, 2 . . . . bedeuten Abstände von 52^{mm}, $2 \cdot 52^{mm}$ . . . . von diesem Punkte. Die Temperaturen sind in einem aus den Ablenkungen des Galvanometers sich ergebenden Maasse angeführt; die Zahlen sind sämmtlich Mittel aus mehreren fast identischen Beobachtungsreihen.

Abstände l	Silber		Kupfer		Gold		Eisen		Zinn		Blei	
	t	$2r$	t	$2r$	t	$2r$	t	$2r$	t	$2r$	t	$2r$
0	107,7		93,5		77,2		211		131,2		186	
1	84,2	2,061	70,5	2,091	57,5	2,056	103	2,568	72,2	2,326	89	2,590
2	65,8	2,065	53,9	2,067	41,0	2,102	54	2,436	46,2	2,256	44,5	2,506
3	51,7	2,052	40,9	2,063	25,7	2,115	30	2,300	28,0	2,240	22,5	2,511
4	40,3	2,022	30,5	2,046	19,7	2,071	16	2,400	16,5	2,273	12,0	2,400
5	29,8	2,040	21,5	2,111	12,1	2,125	6	—	9,5	2,263	6,3	—
6	20,5	2,092	14,9	2,060	6,0	—	—	—	5,0	—	—	—
7	13,1		9,2		—		—		—		—	
Mittel	2,055		2,073		2,094		2,426		2,272		2,502	

Wiedemann und Franz berechneten nun aus den gefundenen Werthen von $2r$ die relativen Leitungsfähigkeiten, indem sie jene des Silbers gleich 100 setzten. Folgende Tabelle enthält die von ihnen für Stangen von 5^{mm} Dicke beobachteten oder, wenn die benutzten Stangen eine andere Dicke hatten, für solche berechneten Werthe von $2r$, und die daraus sich ergebenden Werthe der relativen Leitungsfähigkeiten L.

Metalle	$2r$	L
Silber	2,0456	100
Kupfer	2,062	73,6
Gold	2,086	53,2
Messing . . .	2,200	23,1
Zinn	2,264	14,5
Eisen	2,393	11,9
Blei	2,445	8,5
Platin	2,597	8,4
Neusilber . .	2,772	6,3
Rose's Metall .	3,434	2,8
Wismuth . . .	4,565	1,8

In sehr sinnreicher Weise benutzte Forbes[1]) die Beobachtung des stationären Temperaturzustandes zur Ableitung des absoluten Werthes der innern Wärmeleitungsfähigkeit, indem er mit dieser Beobachtung diejenige der Erkaltungsgeschwindigkeiten verband. Denken wir uns einen Stab an seinem einen Ende zur Temperatur T erhitzt, so lang, dass sein anderes Ende die Temperatur 0^0 behält, vorausgesetzt, dass die Umgebung diese Temperatur hat. Die Temperatur an irgend einer um x vom Anfangspunkt erwärmten Stelle ist dann gegeben durch die Gleichung

$$t = T \, . \, e^{-a \, . \, x},$$

1) *Forbes*, Philos. Transactions of Edinburgh Royal Society vol. XXIII und XXIV.

wenn wir der Abkürzung wegen

$$a = \sqrt{\frac{hp}{kq}}$$

setzen. Aus der an mehreren Stellen des Stabes beobachteten Temperatur kann man in dieser Gleichung sowohl T als a berechnen. Bezeichnen wir nun die Temperaturdifferenz zwischen einem um x vom Anfangspunkt entfernten und dem um $x + dx$ entfernten Querschnitt mit $-dt$, so ist nach §. 31 die durch den Querschnitt x in der Zeiteinheit fliessende Wärmemenge

$$-k \cdot q \cdot \frac{dt}{dx},$$

worin wir den Quotienten $\frac{dt}{dx}$ aus der Gleichung für t bestimmen können. Derselbe wird, in der schon mehrfach benutzten Methode abgeleitet,

$$\frac{dt}{dx} = -aTe^{-ax}.$$

Da die Temperatur des Stabes unserer Voraussetzung nach stationär ist, so strahlt das hinter diesem Querschnitte liegende Stück des Stabes alle diese Wärme an die Umgebung aus. Würde man deshalb die Menge W der Wärme bestimmen können, welche der Stab vom Punkte x an bis zu seinem Ende ausstrahlt, so würde aus der Gleichung

$$k \cdot q \cdot aTe^{-ax} = W$$

der Werth von k sich direkt berechnen lassen.

Diese Wärmemenge W würden wir nun aber bestimmen können, wenn wir die Erkaltungsgeschwindigkeiten an den verschiedenen Punkten des Stabes kennen würden. Denn bezeichnen wir die Erkaltungsgeschwindigkeit an irgend einer Stelle des Stabes mit v, so ist die von einem Stücke des Stabes, dessen Länge dx ist, in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge

$$\delta \cdot q \cdot dx \cdot c \cdot v,$$

worin δ die Dichtigkeit des Stabes, somit $\delta \cdot q \cdot dx$ das Gewicht des Stabstückes von der Länge dx, und c die specifische Wärme des Stabes bedeutet. Denn da an einer bestimmten Stelle des Stabes die Temperatur constant ist, so ist für diese auch die Erkaltungsgeschwindigkeit v constant. Der Werth von v ändert sich von einem Punkte des Stabes zum andern, da, wie wir wissen, die Erkaltungsgeschwindigkeit von der Temperatur des warmen Körpers abhängig ist. Bildet man nun aber mit dem für jeden Punkt des Stabes geltenden Werth von v obigen Ausdruck für die von den verschiedenen Stücken dx abgegebenen Wärmemengen, so ist die Summe aller dieser Werthe von x bis zum Ende des Stabes, also bis l genommen, oder

$$\int_x^l q \cdot \delta \cdot c \cdot v \, dx = W$$

die von dem Stabe ausgestrahlte Wärmemenge W.

Um nun v in seiner Abhängigkeit von x zu bestimmen, setzte Forbes voraus, dass die Erkaltungsgeschwindigkeit an irgend einer Stelle des

Stabes, deren Temperatur t ist, dieselbe sei, wie wenn man den ganzen Stab auf die Temperatur t erwärmt hätte. Es wurde deshalb zur Bestimmung von v ein kürzerer Stab von genau demselben Material und genau derselben Oberflächenbeschaffenheit auf irgend eine höhere Temperatur ϑ erwärmt und dann unter denselben Umständen frei erkalten gelassen. Aus der Beobachtung der Temperaturen erhielt man dann, in ähnlicher Weise wie Dulong und Petit, die Temperatur des Stabes in ihrer Abhängigkeit von der Zeit, und aus dieser dann weiter die Erkaltungsgeschwindigkeiten für jede Temperatur t, also auch die Werthe von v für die verschiedenen Punkte des zur Herstellung des stationären Temperaturzustandes benutzten Stabes.

Um nun mit Hülfe der so für die verschiedenen Punkte des Stabes bestimmten Werthe von v den Werth von W, also den Werth der Summe

$$\int_x^l q \,.\, \delta \,.\, c \,.\, v dx,$$

wofür auch, da q, und wie Forbes annimmt, auch $c \,.\, \delta$ für jedes Glied der Summe denselben Werth hat, gesetzt werden kann

$$q \,.\, \delta \,.\, c \int_x^l v dx,$$

zu bekommen, wandte Forbes eine graphische Methode an, indem er die Werthe von x als Abscissenaxe nahm und die Werthe von v als Ordinaten auftrug. Die von diesen Ordinaten bedeckte Fläche, oder der von der Abscissenaxe, der im ersten Punkte x errichteten Ordinate und der von den Endpunkten der Ordinaten bestimmten Curve umgrenzte Flächenraum ist dann gleich $\int_x^l v dx$. Bezeichnen wir die Grösse dieses direkt ausgemessenen Flächenraumes mit F, so ist

$$kq \,.\, aTe^{-ax} = q\delta c \,.\, F,$$

somit in lauter bekannten oder durch die Beobachtung gegebenen Grössen

$$k = \frac{\delta \,.\, c \,.\, F}{aT \,.\, e^{-ax}}$$

für die Leitungsfähigkeit der untersuchten Substanz ihrem absoluten Werthe nach.

Die Methode von Forbes gestattet gleichzeitig die Untersuchung der Frage, ob die Leitungsfähigkeit von der Temperatur der Körper abhängig ist oder nicht. Denn der Ausdruck

$$k \,.\, q \,.\, \frac{dt}{dx}$$

gibt uns unmittelbar die durch einen bestimmten Querschnitt des Stabes, der um x von dem Anfangspunkte liegt, in der Zeiteinheit hindurchfliessende Wärme; da nun die Querschnitte des Stabes eine verschiedene Temperatur haben, so müssen die für die verschiedenen Querschnitte abgeleiteten Werthe von k verschieden sein, wenn k mit der Temperatur sich ändert.

Forbes hat nach dieser Methode nur die Wärmeleitungsfähigkeit des Schmiedeeisens bestimmt; für mehrere Stäbe fast kohlefreien Eisens erhielt er die in folgender kleinen Tabelle zusammengestellten Werthe von k. Die denselben zu Grunde liegenden Einheiten sind etwas andere als die Péclet'schen, die Zahlen geben die Anzahl Wärmeeinheiten, welche in der Zeit einer Minute durch einen Querschnitt von 1 Quadratcentimeter hindurchgeht, vorausgesetzt, dass in einem um 1 Centimeter vom ersten entfernten Querschnitte des Stabes die Temperatur um 1^0 C. niedriger ist. Als Wärmeeinheit ist dabei jene Wärmemenge angenommen, welche 1 Gr. Wasser um 1^0 C. erwärmt.

Temperatur	k	Temperatur	k
0^0	12,42	150^0	8,68
25^0	11,48	175^0	8,39
50^0	10,63	200^0	8,14
75^0	9,94	225^0	7,90
100^0	9,40	250^0	7,67
125^0	8,98	275^0	7,44.

Es ergibt sich somit aus diesen Zahlen, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur und zwar nicht unbeträchtlich kleiner wird, dass aber die Abnahme mit steigender Temperatur selbst abnimmt, als wenn sich dieselbe allmählich einer bestimmten Grenze näherte.

Gegen die Genauigkeit der Forbes'schen Zahlen, in sofern sie die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur darstellen, lässt sich jedoch ein Einwurf erheben; er setzt das Produkt $c \,.\, \delta$, aus specifischer Wärme und Dichtigkeit des Eisens constant. Wir werden zwar später sehen, dass, während δ mit steigender Temperatur nach dem Frühern kleiner wird, c mit steigender Temperatur grösser wird. Die Zunahme von c übersteigt indess die Abnahme von δ nicht unbeträchtlich, so dass $c \,.\, \delta$ mit der Temperatur wächst; in Folge dessen sind die Zahlen von Forbes für die höhern Temperaturen zu klein, oder die Abnahme der Wärmeleitungsfähigkeit ist in der That nicht so gross, als sie nach den Zahlen von Forbes zu sein scheint.

Die von Neumann[1]) benutzte Methode zur Bestimmung der innern Wärmeleitungsfähigkeit geht von der allgemeinen Gleichung der Wärmeleitung in einem Stabe aus, welche wir am Ende des vorigen Paragraphen entwickelten. Das eine Ende eines Stabes von quadratischem Querschnitt, dessen Seite 8^{mm} — 10^{mm} betrug, oder eine Stelle eines möglichst gleichmässig gearbeiteten kreisförmigen Ringes wurde durch eine untergesetzte Lampe erwärmt, bis in dem Stabe oder Ringe der stationäre Temperaturzustand eingetreten war; dann wurde die Lampe entfernt und der Stab erkalten gelassen. Es wurden dann nach Verlauf einer gewissen Zeit an zwei Punkten des Stabes, welche nicht weit von den Enden des Stabes entfernt waren, oder an zwei in verschiedenem Abstande von der erwärmten Stelle gelegenen diametral entgegengesetzten Punkten des Ringes, gleich-

1) *F. Neumann*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. LXVI.

zeitig die Temperaturen von 8 zu 8 Sekunden beobachtet. Man erkennt leicht, dass die Summe dieser beiden Temperaturen abhängen muss von der äussern Wärmeleitungsfähigkeit des Stabes, sie wird um so grösser sein, je kleiner diese, um so kleiner sein, je grösser diese ist; die Differenz der beiden Temperaturen dagegen hängt wesentlich von der innern Wärmeleitungsfähigkeit ab, sie wird um so kleiner sein, je grösser die innere Wärmeleitungsfähigkeit ist. Wenn man die allgemeine Gleichung der Wärmeleitung unter den hier angegebenen Bedingungen auflöst, so findet man in der That, dass das Verhältniss der auf einander folgenden Summen durch eine, jenes der auf einander folgenden Differenzen durch eine andere Constante gegeben werden, deren Combination sowohl die innere als die äussere Wärmeleitungsfähigkeit ihrem absoluten Werthe nach zu bestimmen gestattet. Eine weitere Andeutung des Ganges der Rechnung ist bei der nicht unbedeutenden Schwierigkeit derselben hier nicht möglich[1]).

Die von Neumann für einige Metalle erhaltenen Zahlen gibt folgende kleine Tabelle, die Einheit für die Werthe von k ist dieselbe wie bei den Zahlen von Forbes. Ueber die Temperatur, für welche diese Zahlen gelten, macht Neumann keine Angabe.

	k
Kupfer	66,47
Messing	18,12
Zink	18,42
Neusilber	6,56
Eisen	9,82

Auch für einige schlechtleitende Substanzen hat Neumann Versuche gemacht, indem er aus denselben Kugeln formte und in der angegebenen Weise die Temperaturen im Mittelpunkte und an der Oberfläche beobachtete.

---

1) Nach einer mir von meinem Collegen Hattendorff mitgetheilten Notiz ist die Methode von Neumann streng richtig für Ringe, deren Querschnitt im Verhältniss zum Durchmesser des Ringes sehr klein ist, so dass man die Temperatur in allen Punkten eines und desselben Querschnittes als gleich annehmen kann. Für solche Ringe erhält man nämlich folgende beide, die innere und äussere Wärmeleitungsfähigkeit aus den beobachteten Temperaturen liefernde Gleichungen

$$-\frac{hp}{q} = \frac{\log(t_1 + t'_1) - \log(t_2 + t'_2)}{z_1 - z_2}$$

$$-\left(\frac{hp}{q} + \frac{4\pi^2}{a} \cdot k\right) = \frac{\log(t_1 - t'_1) - \log(t_2 - t'_2)}{z_1 - z_2}$$

worin h, p, k, q dieselbe Bedeutung haben wie bisher, a der Umfang der Ringaxe (entsprechend der Länge des Stabes) t_1 und t_2 die zu den Zeiten z_1 und z_2 an der einen Stelle, t'_1 und t'_2 die zu denselben Zeiten an der andern Stelle des Ringes beobachteten Temperaturen sind.

Für Stäbe scheint es ausser den Beobachtungen an den Enden noch der gleichzeitigen Beobachtung der Temperatur in der Mitte des Stabes zu bedürfen.

Da für diese Substanzen die Werthe von c nicht sämmtlich bekannt sind, gibt Neumann nur die Quotienten $\frac{k}{c\,.\,\delta}$. Dieselben sind

Steinkohle	0,0697	$k = 0,0178$
Geschmolzener Schwefel	0,0855	
Eis	0,6871	$k = 0,3436$
Sandstein	0,8144	
Granit	0,6566	

Auch Ångström[1]) geht bei seinen Versuchen, wie Neumann, von der allgemeinen Gleichung der Wärmeleitung aus, indem er den Stab periodischen Wärmeänderungen aussetzt. Ein Stab von solcher Länge, dass sein eines Ende immer die Temperatur der Umgebung beibehält, wird an seinem einen Ende eine gewisse Zeit hindurch durch eine gegebene Wärmequelle erhitzt, und darauf ebenso lange durch Ueberfliessenlassen von kaltem Wasser abgekühlt. Diese periodische Aenderung pflanzt sich dann in dem Stabe fort, und das Gesetz der Fortpflanzung lässt sich aus jener allgemeinen Wärmeleitungsgleichung ableiten. Beobachtet man dann in bestimmten Zeitintervallen, etwa von Minute zu Minute, an zwei gegebenen Stellen des Stabes die Temperaturen, so lässt sich aus diesen Beobachtungen mit Hülfe jenes Gesetzes der Werth von k bestimmen.

Ångström hat in dieser Weise zunächst das Leitungsvermögen für Kupfer und Eisen bei einer Temperatur von 50^0 bestimmt. Er findet für dieselben in den schon vorhin angegebenen Einheiten

Kupfer 54,62
Eisen 9,77,

von denen die letztere gut, die erstere weniger gut zu den Beobachtungen von Neumann passt. Auch Ångström findet dann, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur nicht unbeträchtlich abnimmt und zwar findet er für Kupfer

$$\frac{k}{c\,.\,\delta} = 69,77\,(1 - 0,001519\,.\,t).$$

Setzen wir nun für Kupfer nach den Versuchen von Fizeau

$$\delta = 8,878\,(1 - 0,00005094\,.\,t),$$

wo wir den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Kupfers β_{100} setzen, und für c nach den später zu erwähnenden Versuchen von Bède

$$c = 0,091\,(1 + 0,0005055\,t),$$

so wird

$$k = 56,367\,(1 - 0,001065\,.\,t),$$

ein Werth, welcher beträchtlich kleiner ist als der von Neumann gefundene.

---

1) *Ångström*, Poggend. Ann. Bd. CXIV, CXVIII, CXXIII. Man sehe über Ångströms Versuche auch die Abhandlung von *W. Dumas*, Poggend. Ann. Bd. CXXIX. p. 272.

Für Eisen findet Angström

$$\frac{k}{c \, . \, \delta} = 13{,}458\,(1 - 0{,}002874\, t).$$

Für die Dichtigkeit des Eisens erhalten wir mit dem Fizeau'schen Ausdehnungscoefficienten

$$\delta = 7{,}799\,(1 - 0{,}00003684 \, . \, t)$$

und nach Bède

$$c = 0{,}1053\,(1 + 0{,}001348\, t),$$

so wird

$$k = 11{,}052\,(1 - 0{,}001562\, t).$$

Wollen wir den Ångström'schen Werth mit denen von Forbes vergleichen, so müssen wir die letztern Werthe, um die Zunahme des Produktes $c\delta$ in Rechnung zu ziehen, zunächst mit $(1 + 0{,}001311 \, . \, t)$ multipliciren. Für die Werthe von Forbes erhalten wir dann bis 100^0

Temperatur	k beob.	k ber.
0^0	12,42	12,42
25^0	11,85	11,97
50^0	11,33	11,52
75^0	10,91	11,07
100^0	10,63	10,63

Werthe, welche, wie die unter k ber. angeführten Zahlen zeigen, sich sehr annähernd wiedergeben lassen durch die Gleichung

$$k = 12{,}42\,(1 - 0{,}00144\, t).$$

Wie man sieht, sind auch hier die von Angström gefundenen Werthe die kleinern; der nach Ångström für 0^0 geltende Werth, würde nach Forbes für 75^0 gelten, die von Ångström gefundene Abnahme von k mit steigender Temperatur stimmt recht gut mit der von Forbes für die ersten 100^0 erhaltenen überein.

Eine wesentliche Verbesserung der Ångström'schen Methode erhält man, wie F. Neumann gezeigt hat, wenn man anstatt das eine Ende eines unbegrenzten Stabes periodischen Erwärmungen und Abkühlungen zu unterwerfen, die beiden Enden eines begrenzten Stabes periodisch erwärmt und abkühlt, und zwar so, dass wenn in der ersten Periode die Enden des Stabes die Temperaturen t_1 und t_2 erhalten, sie in der folgenden die Temperaturen t_2 und t_1 bekommen, und so fort, so dass in allen ungeraden Perioden das eine Ende des Stabes die Temperatur t_1, das andere t_2 und in allen geraden Perioden das erste die Temperatur t_2, das andere t_1 erhält. Wenn man diese Erwärmungen und Abkühlungen hinreichend lange fortsetzt, so nähert sich die Temperaturvertheilung im Stabe zwei verschiedenen Grenzzuständen, von denen der eine den geraden, der andere den ungeraden Perioden entspricht. Beide Grenzzustände sind von der Temperaturvertheilung im Stabe bei dem Beginne der Versuche ganz unabhängig, und in beiden ist die Temperatur der Stabmitte immer dieselbe.

Beobachtet man nun die Temperatur der Stabmitte und ausserdem die Temperaturen an zwei anderen Punkten des Stabes, so lässt sich daraus,

in hier nicht näher auseinander zu setzender Weise, sowohl die innere Wärmeleitungsfähigkeit k, als auch die äussere Wärmeleitungsfähigkeit h des Stabes ihrem absoluten Werthe nach bestimmen.

Nach dieser Methode hat H. Weber[1]) die Wärmeleitung des Eisens und des Neusilbers bestimmt. Für einen polirten Eisenstab erhielt er so als Werth von k in den oben gewählten Einheiten

$$k = 8{,}910$$

für eine Temperatur von 39^0 C., das heisst durch einen Querschnitt von 1 Quadratcentimeter gehen in der Minute 8,910 Wärmeeinheiten, wenn er selbst die Temperatur 39^0 C. hat und der 1 Centimeter von ihm entfernte die Temperatur 38^0 besitzt. Für die äussere Wärmeleitungsfähigkeit erhielt er

$$h = 0{,}01596$$

bei derselben Temperatur 39^0; das heisst, hat die Wandfläche des Stabes die Temperatur 39^0, die umgebende Luft die Temperatur 38^0, so geht in der Minute durch ein Quadratcentimeter der Wandfläche soviel Wärme, als erforderlich ist, um 0, 01596 Gramm Wasser um 1^0 zu erwärmen.

Als derselbe Eisenstab mit einer gleichförmigen Russschicht überzogen wurde, ergab sich

$$k = 8{,}874 \qquad h = 0{,}01968.$$

Für Neusilber erhielt Weber

$$k = 4{,}865 \qquad h = 0{,}01824.$$

Die Temperatur, für welche diese Werthe gelten, ist 31,25, die Oberfläche des Stabes war metallisch.

Die von Weber für die innere Wärmeleitungsfähigkeit k dieser beiden Metalle gefundenen Werthe sind nicht unbeträchtlich kleiner als die von Neumann und Ångström gefundenen, und der Unterschied ist zu gross, als dass man annehmen könnte, er rühre von einer Verschiedenheit in der Beschaffenheit der Stäbe her. Es lässt sich deshalb noch nicht behaupten, dass wir den Werth k auch nur für ein einziges Metall mit Sicherheit kennen.

Sehr bemerkenswerth ist der geringe Unterschied in den Werthen von h, je nachdem die Oberfläche des Eisenstabes metallisch oder berusst ist, während man doch erwarten sollte, dass wegen des viel bedeutenderen Emissionsvermögens des Russes h für die berusste Fläche viel grösser sein würde. Weber nimmt deshalb an, dass der Russ die Wärme sehr schlecht leite, und dass aus diesem Grunde die äussere Begrenzungsfläche des Stabes eine viel niedrigere Temperatur gehabt habe als das Innere des Stabes. Diese Annahme lässt sich wohl kaum rechtfertigen, um so weniger, da Lehnebach bei seinen Versuchen zur Bestimmung des Emissionsvermögens[2]) für berusstes und nicht berusstes Glas denselben Werth gefunden hat, wodurch er zu der Annahme kam, dass für Temperaturen unter 100^0 das Glas als ein vollkommen schwarzer Körper ebenso wie der Russ anzusehen

---

1) *H. Weber*, Poggend. Ann. Bd. CXLVI.
2) *Lehnebach*, Poggend. Ann. Bd. LI. Man sehe §. 28.

sei, eine Annahme, die allerdings auch ihre grosse Schwierigkeit bietet und mit den früher ausführlich besprochenen Versuchen über Emission, wie wir damals schon hervorhoben, kaum zu vereinigen ist.

Gegenüber den Annahmen von Wiedemann und Franz, Forbes, Neumann, Ångström und Weber, dass die Wärmeleitungsfähigkeit k von der Temperatur abhängig sei, hat Lorenz[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass bei reinen und ganz gleichartigen Substanzen die Wärmeleitungsfähigkeit von der Temperatur unabhängig sei. Die Veränderlichkeit, welche Forbes und Ångström in ihren Versuchen gefunden, will Lorenz durch Ungleichartigkeiten in den Metallen erklären, die zum Theil durch die Temperaturänderungen hervorgebracht werden. Solche Ungleichartigkeiten können allerdings vorkommen, wie wir im nächsten Bande bei Besprechung der Thermoströme nachweisen werden; ob diese indess ausreichend sind, um die wenigstens beim Eisen durch die Versuche von Forbes und Ångström sicher constatirte Veränderung des Werthes von k zu begründen, ist mir zweifelhaft.

Auf die Begründung, welche Lorenz für seine Ansicht gibt, können wir hier nicht eingehen.

Einigermassen für die Richtigkeit der Ansicht von Lorenz spricht allerdings, dass die Leitungsfähigkeit des reinen Quecksilbers, in welchem schon wegen seines flüssigen Zustandes nicht leicht Ungleichartigkeiten vorkommen können, in dem auch, wie wir bei Besprechung der Thermoströme im 4. Bande zeigen werden, derartige Ungleichartigkeiten noch nie beobachtet sind, constant zu sein scheint. Es folgt das aus einigen Versuchen von Herwig[2]), der die mittlere Temperatur einer von oben her erwärmten Quecksilbersäule bestimmte, wenn, bei verschiedener Temperatur der Wärmequelle, die Temperatur in derselben stationär geworden war. Die Quecksilbersäule, von solcher Länge, dass das untere Ende immer die Temperatur der Umgebung behielt, befand sich in einer oben und unten geschlossenen Glasröhre, an welche seitlich ein capillares Rohr angesetzt war. In dieses capillare Rohr hinein konnte sich das erwärmte Quecksilber ausdehnen, und aus der beobachteten Ausdehnung liess sich die mittlere Temperatur des in der Röhre befindlichen Quecksilbers mit grösster Genauigkeit ableiten, indem man vor oder nach den Versuchen das ganze Rohr in ein Wasserbad setzte, und die Temperatur des Wasserbades bestimmte, bei welcher das Quecksilber ebenso weit in die capillare Röhre hineintrat, wie bei den Wärmeleitungsversuchen.

Setzen wir nun voraus, dass die Quecksilbersäule leitet wie ein fester Körper, und dass die Leitung des Glases vernachlässigt werden kann, so lässt sich die Beziehung zwischen der Wärmeleitungsfähigkeit und der mittleren Temperatur des Quecksilbers in folgender Weise berechnen.

Nennen wir die Temperatur der obersten Fläche des Quecksilbers, welche an der Wärmequelle anliegt, T, so ist die Temperatur einer um x von dieser obersten entfernten Fläche

$$t = Te^{-ax},$$

---

1) *Lorenz*, Poggend. Ann. Bd. CXLVII.
2) *Herwig*, Poggend. Ann. CLI.

worin wie immer

$$a = \sqrt{\frac{hp}{kq}}$$

und die Temperaturen t und T von der Temperatur der Umgebung an gerechnet sind.

Wie wir nun schon vorher bei Besprechung der Versuche von Forbes sahen, ist dann

$$-kq\frac{dt}{dx} = kq \,.\, aTe^{-ax}$$

diejenige Wärmemenge, welche durch den bei x befindlichen Querschnitt in Folge der Wärmeleitung hindurchtritt. Setzen wir in diesem Ausdrucke x gleich null, so erhalten wir die Wärmemenge, welche durch den obersten Querschnitt hindurchgeht, welche also überhaupt in das Quecksilber eintritt; dieselbe ist somit

$$kq \,.\, a \,.\, T \,.\,.\,.\,.\,.\, (a).$$

Da wir nun voraussetzen, dass die Temperatur des Quecksilbers stationär geworden ist, so muss diese gesammte Wärme nach aussen abgegeben werden. Bezeichnen wir nun mit dx ein unendlich kleines Stück der Quecksilbersäule bei dem um x von dem erwärmten Ende entfernten Querschnitte, so dass pdx ein unendlich kleines Stück der Oberfläche der Quecksilbersäule ist, so ist die an dieser Stelle nach aussen abgegebenen Wärmemenge

$$h \,.\, pdx \,.\, t,$$

somit die von dem ganzen Stabe nach aussen abgegebene Wärmemenge

$$\int hpdx \,.\, t,$$

wenn wir diese Summe über die ganze Länge der Säule ausdehnen, ein Ausdruck, der sich von dem vorher bei der Berechnung der Versuche von Forbes angewandten nur dadurch unterscheidet, dass wir hier das Newton'sche Erkaltungsgesetz als richtig voraussetzen, also die äussere Wärmeleitungsfähigkeit constant setzen. Diese Summe

$$\int hpdx \,.\, t = ph\int tdx$$

auszuwerthen ist nicht einmal erforderlich, da die Summe $\int tdx$, von der jedes Glied das Produkt aus dem unendlich kleinen Stück dx der Quecksilbersäule in die Temperatur dieses Stückes ist, einfach gleich dem Produkte aus der mittlern Temperatur des Quecksilbers in die ganze Länge der Quecksilbersäule ist. Bezeichnen wir diese mittlere Temperatur mit m, die Länge der Quecksilbersäule mit l, so wird demnach

$$ph\int tdx = phl \,.\, m \,.\,.\,.\,.\, (b).$$

Diese abgegebene Wärmemenge ist der in den Stab eintretenden durch Gleichung (a) gegebenen gleich zu setzen, somit wird

$$p \,.\, h \,.\, l \,.\, m = kq \,.\, a \,.\, T$$

oder

$$\frac{T}{m} = \frac{ph}{kq} \cdot \frac{l}{a}$$

oder schliesslich, da

$$\frac{ph}{kq} = a^2,$$

$$\frac{T}{m} = al.$$

Es muss also, wenn k constant ist, der Quotient aus der Temperatur der Endfläche, durch welche die Wärme in das Quecksilber eintritt, und der mittlern Temperatur des Quecksilbers für eine bestimmte Quecksilbersäule einen constanten Werth haben. Wäre k für höhere Temperaturen kleiner, so zeigt eine ähnlich durchgeführte Rechnung, dass m langsamer wachsen müsste wie T, es müsste also der Quotient $\frac{T}{m}$ mit steigender Temperatur wachsen.

Bei einer grossen Zahl von Versuchen, bei welchen T von 40^0 bis 160^0 zunahm, fand nun Herwig in der That diesen Quotienten durchaus constant, ein Beweis, dass bei Quecksilber sich die Wärmeleitungsfähigkeit nicht merklich mit der Temperatur ändert.

Wie es in andern Fällen ist, darüber müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

Die Kenntniss der Wärmeleitungsfähigkeiten nach ihrem absoluten Werthe für einen einzigen Körper genügt, um aus derselben mit Hülfe der Werthe für die relativen Wärmeleitungsfähigkeiten der verschiedenen Körper für die letztern auch die absoluten Werthe für k zu erhalten. Gehen wir so von der Neumann'schen Zahl für Kupfer aus, so erhalten wir aus den Zahlen von Wiedemann und Franz die absoluten Werthe für k durch Multiplication mit 0,9031. Dieselben werden dann

Metalle	L	k
Silber	100	90,31
Kupfer	73,6	66,47
Gold	53,2	48,04
Messing . . .	23,1	20,94
Zink[1])	19,0	17,15
Zinn	14,5	13,69
Eisen	11,9	10,74
Blei	8,5	7,67
Platin	8,4	7,58
Neusilber . .	6,3	5,69
Rose's Metall .	2,8	2,53
Wismuth . . .	1,8	1,62
Quecksilber .	—	1,06

1) *Wiedemann*, Poggend. Ann. Bd. XCV. p. 338.

Die Zahl für das flüssige Quecksilber ist nach den Versuchen von Angström[1]) hinzugefügt; der dieselbe nach der vorhin angegebenen Methode bestimmte, indem er ein mit Quecksilber gefülltes Rohr an seinem obern Ende abwechselnd erwärmte und abkühlte.

§. 33.

Leitungsfähigkeit der Krystalle und Hölzer. Bei den bisher betrachteten homogenen und isotropen Körpern ist die Wärmeleitungsfähigkeit nach allen Richtungen dieselbe; wird eine Platte von ihrem Mittelpunkte aus erwärmt, so liegen die isothermen Punkte, das heisst jene, welche gleichzeitig eine und dieselbe Temperaturerhöhung zeigen, auf einer Kreislinie; wird ein Körper von einem Punkte im Innern aus erwärmt, so liegen die isothermen Punkte auf einer Kugel. Anders verhält es sich jedoch nach den Versuchen von Sénarmont mit den Krystallen. Bei diesen ist im Allgemeinen die Wärmeleitungsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen verschieden.

Um die Wärmeleitungsfähigkeit der Krystalle zu untersuchen, schnitt Sénarmont[2]) aus den verschiedenen Krystallen dünne meist kreisförmige Platten von überall genau gleicher Dicke. Die Schnitte wurden bei verschiedenen Individuen desselben Krystalls den verschiedenen Hauptrichtungen parallel geführt, also der Hauptaxe und den Nebenaxen, oder bei den Krystallen ohne Hauptaxe den verschiedenen krystallographischen Axen parallel. Die Platten wurden in ihrer Mitte durchbohrt, und durch die Durchbohrung ein schwach konisches Silberrohr geführt, so dass die Platte auf demselben fest aufsass. Das Silberrohr war an einer Stelle scharf umgebogen, so dass, wenn das die Platte tragende Stück vertical stand, der andere Theil horizontal war. Der horizontale Theil des Rohres wurde dann durch eine Lampe erhitzt, und durch einen mit dem Ende des verticalen Theiles verbundenen Aspirator die erhitzte Luft durch das Rohr hindurchgesaugt. Die Platte wurde nun durch das erhitzte Rohr von der Mitte aus erwärmt. Um die Verbreitung der Wärme in der Platte zu erkennen, war dieselbe mit einer dünnen gleichmässigen Schicht von weissem

---

1) *Ångström*, Poggend. Ann. Bd. CXXIII

2) *De Sénarmont*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XXI und XXII. Poggend. Ann. Bd. LXXIV u. LXXV. Kleine Modificationen des Sénarmontschen Verfahrens haben später *A. M. Mayer* (American Journal July 1872) und *Röntgen* (Poggend. Ann. Bd. CLI) gegeben, indem sie das Wachs durch andere Substanzen ersetzten. Röntgen gibt an, dass es genüge die Platten mit einem gleichmässigen Hauchüberzuge zu versehen, und dann eine erwärmte Spitze auf dieselbe zu setzen. Rings um die Spitze verdunstet dann der Hauch, und die Verdunstung schreitet vor wie bei Sénarmont die Schmelzung des Wachses. Ist die Verdunstung weit genug vorgeschritten, so bestreut man nach Fortnahme der Spitze die Platte mit Lycopodium und klopft sie sanft ab. An den vom Hauch noch nicht freien Stellen bleibt das Lycopodium haften, während es überall dort, bis wohin die Verdunstung fortgeschritten ist, abfällt. Man hat also nur die Dimensionen der hauchfreien Fläche auszumessen, was, wie Röntgen angibt, wegen der scharfen Begrenzung der Flächen durch das haftende Lycopodium viel genauer geschehen kann als bei dem ursprünglichen Verfahren die Ausmessung des Schmelzwalles.

Wachs überzogen, das Schmelzen des Wachses gab graphisch den Gang der Wärme an und zeichnete in jedem Augenblick eine isotherme Curve auf die Platte. Das Wachs bildet nämlich an der Grenze der Schmelzung einen kleinen Wall, welcher auch nach der Abkühlung bestehen bleibt, und dann die Entfernungen von dem Mittelpunkte, bis zu denen nach den verschiedenen Richtungen die gleichen Erwärmungen vorgedrungen sind, mit ziemlicher Genauigkeit zu messen gestattet.

Derartige Versuche mit Glasplatten und solchen von Krystallen des regulären Systems zeigten nun, wie zu erwarten war, als isotherme Curven stets um den Erwärmungspunkt gelegte Kreise. Daraus folgt, dass für Krystalle des regulären Systems die isothermen Flächen Kugelschalen sind.

Bei Krystallen der andern Systeme war das im Allgemeinen nicht mehr der Fall. Wurden bei Krystallen des quadratischen oder hexagonalen Systemes Platten senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe geschnitten, so waren die isothermen Curven zwar noch Kreise, sobald aber die Platten durch gegen die Axe geneigte Schnitte erhalten waren, wurden die Curven Ellipsen, deren Elliptieität um so deutlicher hervortrat, je näher die Platten der Axe parallel geschnitten waren. Bei Platten der letzten Art war der Unterschied der Durchmesser am grössten, so dass die Hauptaxe entweder die grösste oder die kleinste Leitungsfähigkeit unter allen Richtungen im Krystalle hat; das andere Extrem der Leitungsfähigkeit ist zur Hauptaxe senkrecht. Beim Kalkspath und Quarz ist z. B. die Leitungsfähigkeit parallel der Axe am grössten. Das Verhältniss der grossen und kleinen Axe der Ellipse in parallel der Axe geschnittenen Platten ist beim Kalkspath 1,118, beim Quarz 1,31.

Die isotherme Fläche ist daher bei diesen Systemen ein um die Hauptaxe gelegtes, verlängertes oder abgeplattetes Rotationsellipsoid.

In den Krystallen der drei übrigen Systeme ist die isotherme Fläche ein dreiaxiges Ellipsoid, und zwar in denen des rhombischen Systemes, welchen ein dreiaxiges, rechtwinkliges Axenkreuz mit drei ungleichen Axen zum Grunde liegt, ein Ellipsoid, dessen Axen mit denen der Krystalle zusammenfallen.

Bei dem klinorhombischen Systeme, welchem ein Axenkreuz zu Grunde liegt, in welchem eine Axe auf der Ebene der beiden andern senkrecht steht, die beiden andern Axen aber gegen einander geneigt sind, ist die isotherme Fläche ein dreiaxiges Ellipsoid, dessen eine Axe mit der Axe der Symmetrie, jener, welche auf der Ebene der beiden andern senkrecht steht, zusammenfällt. Die Lage der beiden andern in der Ebene der Symmetrie liegenden Axen lässt sich nicht allgemein bestimmen.

In dem klinorhomboidischen Systeme schliesslich lässt sich für keine Axe des isothermischen Ellipsoides allgemein die Lage bestimmen.

Vergleichen wir diese Sätze mit denjenigen, welche wir über die Lage der optischen Elasticitätsaxen angeführt haben[1]), so wird man die Uebereinstimmung nicht verkennen; die Axen der isothermischen Ellipsoide fallen in den einaxigen Krystallen und denen des rhombischen Systemes mit denen der optischen Elasticitätsaxen zusammen.

---

1) Man sehe im 2. Theil §. 89, p. 553.

Unsere Kenntniss über die Wärmeleitung der Krystalle ist seitdem sehr erweitert durch die ausgedehnten Versuche von v. Lang[1]) und Jannetaz[2]), von denen der Erstere vorzugsweise die einaxigen Krystalle, quadratische und hexagonale, der Andere auch Krystalle der übrigen Systeme untersuchte.

Die Versuche bestätigen und erweitern die Resultate von Sénarmont, indem sie zunächst zeigen, dass alle optisch einaxigen Krystalle auch thermisch einaxig sind, das heisst also, dass überall dort die isotherme Fläche ein um die Axe gelegtes Rotationsellipsoid ist. Dabei ergaben die Versuche von Lang, und die Versuche von Jannetaz bestätigen das, dass im Allgemeinen der Charakter der Isothermenfläche in den Krystallen mit der Wellenfläche der ausserordentlichen Strahlen zusammenfällt, dass also wo die ausserodentlichen Strahlen als Wellenfläche ein verlängertes Rotationsellipsoid haben, auch die isotherme Fläche ein solches ist, dass ebenso in der Regel die isotherme Fläche gleichzeitig mit der Wellenfläche ein abgeplattetes Rotationsellipsoid ist. Nennen wir erstere Krystalle thermisch positiv, letztere thermisch negativ, so fällt somit in der Regel der thermische Charakter mit dem optischen zusammen. Von 24 Krystallen, welche von Lang untersucht hat, befolgen nur 7 diese Regel nicht, es sind Ammoniumkupferchlorür thermisch positiv, optisch negativ, Magnesiumplatincyanür thermisch negativ, optisch positiv und die Krystalle des hexagonalen Systems Korund und unterschwefligsaures Bleioxyd, welche thermisch negativ, optisch positiv, sowie Kalkspath, unterschwefligsaurer Kalk und Beryll, welche thermisch positiv, optisch negativ sind. Jannetaz findet bei 22 Vergleichen die Regel 14mal bestätigt, und bemerkt, dass fast immer die thermisch negativen Krystalle auch optisch negativ seien, dass dagegen die Regel sich nicht so oft bestätige bei den thermisch positiven Krystallen, da zu diesen eine ziemliche Anzahl optisch negativer gehören.

Für die übrigen Systeme erhielt Jannetaz in Uebereinstimmung mit Sénarmont dreiaxige Ellipsoide als isotherme Flächen, und ebenso stimmt die Lage der Axen mit den Angaben von Sénarmont. Auf die Beziehungen, welche Jannetaz zwischen den thermischen Axen und der Spaltbarkeit der Krystalle aufgefunden hat, können wir hier, da sie nur ein mineralogisches Interesse haben, nicht eingehen.

Eine ähnliche Verschiedenheit in der Leitungsfähigkeit der Hölzer parallel oder senkrecht zu den Fasern haben De la Rive und Decandolle[3]), Tyndall[4]) und später Knoblauch[5]) nach der Methode von Sénarmont nachgewiesen. Die Hölzer leiten stets parallel den Fasern die Wärme am besten, senkrecht zu denselben am schlechtesten. Der Unterschied ist oft sehr bedeutend, bei den verschiedenen Holzarten aber sehr verschieden. Knoblauch gruppirt die Holzarten in vier Gruppen. Bei der ersten Gruppe, derjenigen der härtesten Hölzer, z. B. Buchsbaum, Pockholz, ist das Axenverhältniss

---

1) *von Lang*, Berichte der Wiener Akademie. Bd. LIV. Poggend. Ann. Bd. CXXXV.

2) *Jannetaz*, Annales de chim. et de phys. IV. Série T. XXIX.

3) *De la Rive* und *Decandolle*, Bibliothèque universelle de la Génève T. XXXIX. Poggend. Ann. Bd. XIV.

4) *Tyndall*, Philos. Magazin 4. Séries vol. V und VI.

5) *Knoblauch*, Poggend. Ann. Bd. CV.

der Wärmeleitungsellipse in einer den Fasern parallel geschnittenen Platte 1,25 zu 1, in der zweiten Gruppe, Weissdorn, Nussbaum, Buche, 1,45 zu 1, in der dritten Gruppe, Aprikose, Fernambuk ist es 1,60 zu 1, und in der vierten Gruppe schliesslich, dem am wenigsten dichten Holze, Weide, Pappel, Linde, Birke, Fichte, ist es 1,80 zu 1.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Sénarmont[1]) ähnliche Differenzen in der Leitungsfähigkeit bei comprimirten Glasplatten beobachtet hat; in der Richtung der Compression war die Leitungsfähigkeit am kleinsten.

§. 34.

Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten ist mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers äusserst klein, wie man sich leicht überzeugt, wenn man es versucht, eine Flüssigkeitssäule von oben zu erwärmen. Bringt man z. B. in ein dünnes Glasröhrchen ein Stück Eis, und füllt dasselbe dann mit Wasser von 0^0, so kann man in dem obern Theile der Röhre das Wasser zum Sieden bringen, ohne dass das Eis merklich schmilzt.

Man muss daher Flüssigkeiten stets von unten her erwärmen; die Erwärmung geschieht dann durch Strömungen im Innern der Flüssigkeit; die wärmere Flüssigkeit dehnt sich aus, wird dadurch leichter und steigt in der kältern empor, während letztere niedersinkt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man in einem Glaskolben über freier Flamme Wasser zum Sieden bringt, in welchem Sägespähne suspendirt sind. Man sieht dann die Sägespähne, welche der Strom des Wassers mitnimmt, an den Wänden des Kolbens aufsteigen und in der Mitte niedersinken, da durch den von der Flamme aufsteigenden heissen Luftstrom das Wasser an den Wänden wärmer ist als in der Mitte. Es tritt somit eine Mischung der warmen und kalten Flüssigkeit ein, welche die Erwärmung durch die ganze Masse derselben bewirkt.

Rumford[2]) glaubte daher, dass die Flüssigkeiten die Wärme überhaupt nur durch eine derartige Strömung zu leiten im Stande seien, und erklärte Beobachtungen, welche das Gegentheil zeigten, dadurch, dass die Wärme in tiefern Theilen eines von oben erwärmten Flüssigkeitsgefässes durch die Wände dorthin geleitet sei. Er gründete seine Annahme auf folgenden Versuch. In zwei Glascylindern wurde eine Wasserschicht zum Frieren gebracht und darauf in den einen 1 Kilogramm siedendes, in den andern 1 Kilogr. Wasser von 0^0 gegossen. Die untersten Schichten dieses Wassers nahmen in beiden Cylindern bald die Temperatur 4^0 an und bildeten so eine Decke über dem Eise. Nach hinreichend langer Zeit wurde dann das Wasser aus beiden Cylindern abgegossen und das zurückbleibende Eis gewogen. In beiden Cylindern war die gleiche Menge Eis geschmolzen, woraus folgen würde, dass die sofort gebildete Wasserschicht von 4^0 durchaus keine Wärme von dem heissen Wasser durchgelassen hätte. Andere

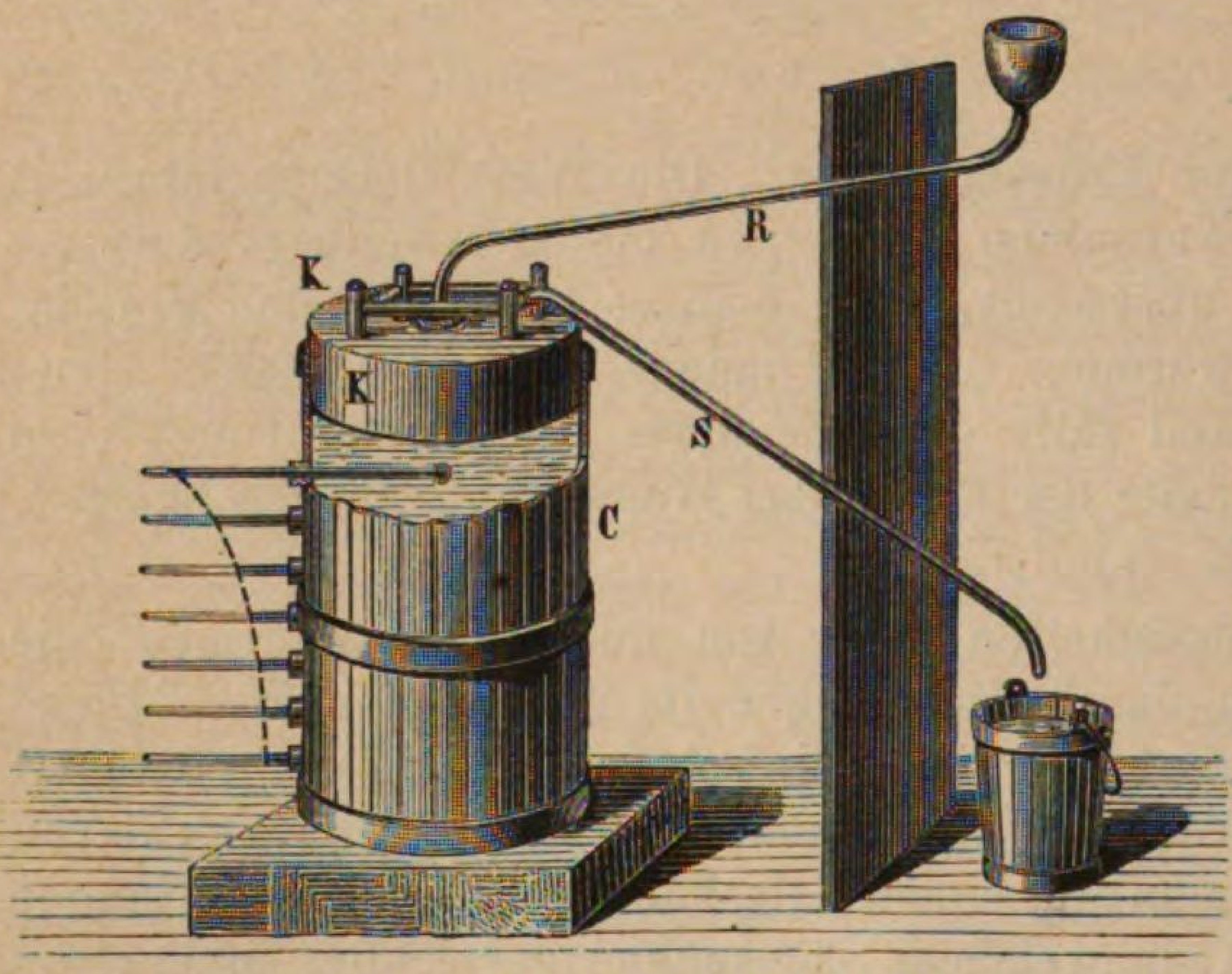
1) *De Sénarmont*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXIII.

2) Man sehe Gehler's physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Artikel Wärme, Leitung.

indess, wie Murray, Thomson und Parrot[1]) schlossen aus ihren Versuchen, dass die Flüssigkeiten dennoch wie die festen Körper die Wärme zu leiten im Stande seien.

Die ausführlichsten und sorgfältigst angestellten Versuche von Despretz[2]) haben es dann später unzweifelhaft festgestellt, dass die Flüssigkeiten wie die Metalle die Wärme fortzuleiten im Stande sind. Ja Despretz schloss aus diesen Versuchen, dass das Gesetz der Temperaturvertheilung in Flüssigkeiten mit demjenigen in festen Körpern übereinstimme. Despretz wandte einen Cylinder von Holz *C* Fig. 54 an, dessen Durchmesser $0^{m},4$ betrug. Die Wand desselben war in einer Linie von oben nach unten von einer Anzahl Löcher durchbohrt, deren Abstand von einander 4,5 Cm. betrug. In diese wurden Thermometer wasserdicht eingesetzt, so dass die Gefässe derselben in der Axe des Cylinders senkrecht unter einander sich befanden und die Stiele aus der Wand hervorragten.

Fig. 54.



Das Gefäss wurde mit Wasser gefüllt, und dann in dasselbe ein Kupferkessel *K* so eingesetzt, dass dessen Boden die Oberfläche des Wassers berührte. Der Kessel *K* wurde von 5 zu 5 Minuten durch das Rohr *R* mit heissem Wasser gefüllt, während jedesmal das erkaltete Wasser durch das Rohr *S* fortgenommen wurde.

Der stationäre Temperaturzustand der ganzen Wassersäule trat nach 36stündigem Erwärmen ein, und vergleichende Beobachtungen an Thermometern, deren Gefässe nur ungefähr 5^{mm} von der Wand entfernt waren, zeigten, dass die Temperatur in dem ganzen Querschnitte des Cylinders fast genau dieselbe war. Nachdem der stationäre Temperaturzustand lange Zeit erhalten war, zeigten die Thermometer von oben nach unten folgende Ueberschüsse *t* über die Temperatur der Luft, welche gleich $13^0,25$ war.

Nr. des Thermometers	t	$\frac{t_n}{tn+1}$
1	29,21	1,42
2	20,57	1,39
3	14,78	1,43

1) Gehler's physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Art. Wärme.
2) *Despretz*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXXI. Poggend. Ann. Bd. XLVI.

Nr. des Thermometers	t	$\frac{t_n}{t_{n+1}}$
4	10,35	1,43
5	7,22	1,44
6	5,03.	

Die tiefern Thermometer zeigten keine merkliche Temperaturerhöhung mehr. In der Despretz'schen Reihe der relativen Leitungsfähigkeiten, Kupfer gleich 1000 gesetzt, würde darnach das Wasser die Zahl 9 erhalten.

Nach der Despretz'schen Methode hat später Paalzow[1]) die Leitungsfähigkeiten einer Anzahl von Flüssigkeiten verglichen, die Flüssigkeiten nahmen nach etwa 8 bis 10 Stunden den stationären Temperaturzustand an, indess fand Paalzow die Beobachtung von Despretz nicht bestätigt, dass $\frac{t_n}{t_{n+1}}$ constant war, es nahm dieser Quotient mit Entfernung von der Wärmequelle vielmehr sehr beträchtlich ab. Paalzow hat daher nur die aus den der Wärmequelle zunächst liegenden Thermometern sich ergebenden Quotienten $\frac{t_1 + t_3}{t_2}$ als ein ungefähres Maass der Wärmeleitungsfähigkeit betrachtet, und sich damit begnügt, die von ihm untersuchten Flüsigkeiten nach ihren Leitungsfähigkeiten zu ordnen; die Reihenfolge von der bestleitenden angefangen war folgende:

Quecksilber
Wasser
Lösung von Kupfervitriol concentrirt
„ „ Schwefelsäure spec. Gew. 1,25
„ „ Zinkvitriol concentrirt
„ „ Kochsalz concentrirt.

Fast gleichzeitig mit Paalzow hat Guthrie[2]) die Leitungsfähigkeit mehrerer Flüssigkeiten mit einander verglichen; er benutzte dazu einen Apparat, den er Diathermometer nennt. Derselbe besteht aus zwei gleich grossen Hohlkegeln von Messing, deren Grundflächen aus Platin bestehen. Die beiden Kegel sind mit ihren Grundflächen einander gegenübergestellt, so dass wenn die Spitze des einen nach oben, die des andern nach unten gekehrt ist; mit Hülfe einer Mikrometerschraube können die Grundflächen in einer mehr oder weniger grossen Entfernung von einander gehalten werden. Zwischen die beiden horizontal gestellten Grundflächen wurden dann die Flüssigkeiten gebracht, welche auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit untersucht werden sollten. Dabei diente dann der obere Kegel als Wärmequelle, der untere als Thermometer, in welches durch die zwischen beide Kegel gebrachte Flüssigkeitsschicht die Wärme eintrat. Zu dem Zwecke wurde die Grundfläche des obern Kegels durch einen Strom heissen Wassers oder durch Dampf auf einer constanten höhern Temperatur gehalten, und

1) *Paalzow*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIV.
2) *Guthrie*, Philosophical Magazin 4. series vol. XXXV und vol. XXXVII.

um den untern Kegel als Luftthermometer zu benutzen, war in dessen Spitze eine *U*förmige Glasröhre eingekittet, in der Wasser als Sperrflüssigkeit enthalten war. Die durch die eintretende Wärme bewirkte Ausdehnung der Luft des untern Kegels bewirkte dann eine Depression der Sperrflüssigkeit und diese Depression war dann ein angenähertes Maass der eingetretenen Wärme.

Zunächst wurden nun die Grundflächen der beiden Kegel zur Berührung gebracht, und die in einer gewissen Zeit eintretende Depression beobachtet. Darauf wurden die beiden Grundflächen mittels der Mikrometerschraube in eine bestimmte Entfernung gestellt, zwischen dieselben die betreffende Flüssigkeit gebracht und wieder die Depression beobachtet, welche in derselben Zeit wie bei dem vorigen Versuche eintrat, wenn der obere Conus auf derselben Temperatur gehalten wurde. Die Differenz der bei dem ersten und zweiten Versuche beobachteten Depression war dann ein angenähertes Maass dafür, wie viel weniger Wärme durch die Flüssigkeit in den untern Kegel trat als bei direkter Berührung. Guthrie nimmt deshalb diese Differenz als ein Maass für den Widerstand, den die Flüssigkeit dem Durchtritt der Wärme entgegensetzt. Setzt man den so bestimmten Widerstand des Wassers, bei einer Temperatur des obern Kegels von $30^0,17$ und einer Anfangstemperatur des Wassers von $20^0,17$ gleich eins, so erhält man unter gleichen Umständen folgende Widerstände

Wasser	1
Glycerin	3,84
Wallfischthran	8,85
Aethylalkohol	9,08
Nitrobenzol	9,86
Butylalkohol	10,00
Amylalkohol	10,23
Terpentinöl	11,75
Chloroform	12,10.

Ferner ergab sich, dass Wasser mit steigender Temperatur besser leitet, und dass ebenso alle Salzlösungen besser leiten als Wasser. Die letztere Angabe steht mit denjenigen von Paalzow im Widerspruch, der alle von ihm untersuchten Salzlösungen schlechter leitend fand als Wasser.

Die ersten Versuche, um für die Wärmeleitung der Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Quecksilbers, absolute Werthe zu erhalten, hat vor kurzem Lundquist[1]) angestellt, indem er die Ångström'sche Methode zur Untersuchung der Wärmeleitung, welche dieser schon für das Quecksilber benutzt hatte, auch für eine Reihe anderer Flüssigkeiten anwandte, nämlich für verschiedene Lösungen von Zinkvitriol, von Kochsalz, von Schwefelsäure und für Wasser. Die Flüssigkeiten befanden sich in Glascylindern von 15,4 Cm. Durchmesser und 32 Cm. Höhe, sie wurden von oben abwechselnd

1) *Lundquist*, Undersökning af några vätskors Leidningsförmåga för Värme. Upsala 1869.

erwärmt und dann ebenso lange abgekühlt, und dann die Temperatur an zwei Thermometern beobachtet, deren Gefässe sich in der Axe des Cylinders in einem Abstande von 2,5 Cm. befanden.

Die von Lundquist erhaltenen Resultate sind folgende; die Zahlen für die Leitungsfähigkeiten gelten für Temperaturen von etwa 40° C.

Flüssigkeiten		spec. Gew.	Leitungsvermögen
Lösung von Zinkvitriol	a.	1,237	0,0986
	b.	1,252	0,0949
	c.	1,382	0,0949
Wasser		1	0,0933
Kochsalzlösung		1,178	0,0895
Schwefelsäure	a.	1,123	0,0900
	b.	1,207	0,0868
	c.	1,372	0,0754.

Die Reihenfolge der Flüssigkeiten stimmt weder vollständig mit der von Paalzow gegebenen, noch auch mit der von Guthrie; nach Ersterem leitet Wasser am besten, und Zinkvitriol- und Kochsalzlösung folgen nach der Schwefelsäure, nach Guthrie sollen alle Lösungen besser leiten wie Wasser.

Um über diese Unsicherheit wo möglich Aufklärung zu erhalten, hat Winkelmann in meinem Laboratorium eine Anzahl von Flüssigkeiten nach einer im nächsten Paragraphen genauer zu besprechenden Methode von Stefan untersucht. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in dem ringförmigen Zwischenraum des im nächsten Paragraphen Fig. 56 abgebildeten Apparates, und die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeit wird ähnlich wie dort aus dem beobachteten Gange der Temperatur des seine Wärme durch die Flüssigkeit nach aussen abgebenden innern Cylinders berechnet. Auf das Genauere dieser Methode, sowie auf die von Winkelmann angewandten Correctionen, um die mit den verschiedenen Apparaten erhaltenen Resultate übereinstimmend zu machen, können wir hier nicht eingehen[1]). Gerade die letztern lassen mit Ausnahme der Werthe für Wasser, Glycerin und Chlorkaliumlösung die gefundenen Zahlen noch ziemlich unsicher erscheinen. Die gefundenen Werthe in unseren stets benutzten Einheiten sind folgende:

Flüssigkeit	spec. Gew.	Leitungsvermögen
Kochsalzlösung	1,110	0,1605
Schwefelkohlenstoff	1,268	0,1202
Chlorkaliumlösung	1,187	0,1147
Wasser	—	0,0924
Alkohol	0,795	0,0903
Glycerin	1,220	0,0449.

1) Die Abhandlung von Winkelmann wird im Laufe dieses Jahres in Poggend. Ann. erscheinen (1874).

Der für Wasser erhaltene Werth ist also derselbe, den Lundquist erhalten hat, wobei indess zu bemerken ist, dass der von Winkelmann erhaltene Werth zwischen 0^0 und etwa 20^0 bestimmt ist; für Kochsalz findet dagegen Winkelmann einen fast doppelt so grossen Werth. Uebereinstimmend mit Guthrie findet Winkelmann für die von ihm untersuchten Salzlösungen ein besseres Leitungsvermögen als für Wasser, und ebenso stimmen für Glycerin beide Beobachter nahe überein, während für Aethylalkohol die Angaben beider Beobachter wieder weit auseinandergehen.

Kurz man sieht, dass wir über die Wärmeleitung der Flüssigkeiten noch weniger Sicherheit haben als über die Wärmeleitung der festen Körper, da die allerdings noch nicht zahlreichen Resultate der verschiedenen Beobachter hier noch weiter auseinandergehen wie dort. Es bedarf neuer Versuche und neuer Methoden, da die bisherigen alle nicht einwurfsfrei sind, um zu einigermassen sichern Resultaten zu gelangen.

§. 35.

Leitungsfähigkeit der Gase. Von den Gasen nahm man lange Zeit an, dass auch sie die Wärme nur leiten in Folge der Strömungen, welche in ihnen durch die beim Erwärmen eintretende Ausdehnung entstehen. Unterschiede, welche sich in der Geschwindigkeit der Erwärmung verschiedener Gase, oder in der Erkaltung der Körper in verschiedenen Gasen zeigen, erklärte man dann aus der verschiedenen Beweglichkeit der Gase, welche auch aus andern Erscheinungen sich ergibt. Eine eigentliche Leitung der Gase glaubte man nicht, oder doch nur in verschwindend kleinem Maasse annehmen zu müssen, besonders da die tägliche Erfahrung zeigt, dass Gashüllen, wenn die Beweglichkeit der Gase aufgehoben ist, einen Körper am besten vor dem Erkalten schützen. Auf dieser Erfahrung beruht das Einhüllen von Körpern, welche vor dem Erkalten geschützt werden sollen, mit einer Schicht von Watte, gekämmter Wolle oder Daunen.

Magnus machte indess vor kurzem darauf aufmerksam[1]), dass die Annahme einer verschieden leichten Beweglichkeit der Gase doch nicht ausreiche, um die verschiedene Erkaltungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Gasen zu erklären, da gerade im Wasserstoffgas die Erkaltung am raschesten erfolge, und in diesem die Strömungen in Folge von Temperaturänderungen jedenfalls am kleinsten sein müssten. Denn da der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffgases kleiner ist als derjenige der übrigen Gase, so sind die Dichtigkeitsänderungen in Folge von Temperaturänderungen dort ebenfalls kleiner als in andern Gasen, die Strömungen müssen daher schwächer sein. Die raschere Erkaltung im Wasserstoffgas kann daher nur darin seinen Grund haben, dass dieses Gas die Wärme besser leitet als die andern Gase.

Dieses, und somit, dass die Gase überhaupt die Wärme zu leiten im Stande seien, hat dann auch Magnus durch ausgedehnte Versuche auf das überzeugendste dargethan. Zunächst füllte er mit verschiedenen Gasen eine Röhre von dünnwandigem Glase 2 Cm. weit und 10 Cm. lang, welche unten zugeschmolzen und oben mit einem Korke luftdicht geschlossen war,

1) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXII.

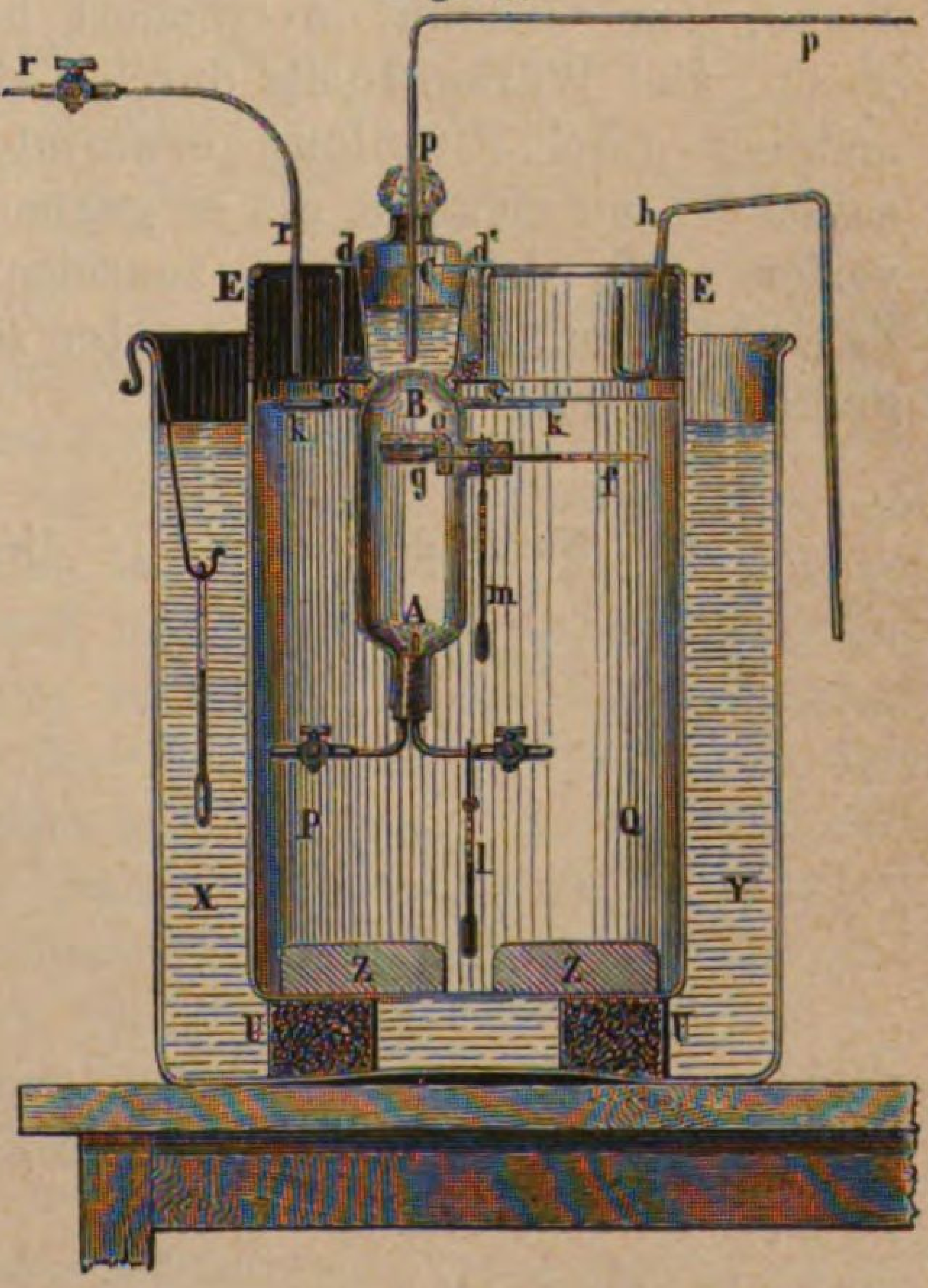
durch welchen ein Thermometer in die Röhre eingeführt war, so, dass das Gefäss in der Mitte derselben sich befand. Diese Röhre wurde dann in einen geräumigen, ganz mit siedend heissen Dämpfen gefüllten Ballon eingesetzt, und die Zeit beobachtet, welche erforderlich war, damit das Thermometer von 20° bis 80° und von 20° bis 90° C. stieg. Es waren erforderlich, um das Thermometer zu erwärmen:

In	von 20°—80°	von 20°—90°
atmosphärischer Luft	3,5 Minuten	5,25 Minuten
Wasserstoff	1,0 „	1,4 „
Kohlensäure	4,25 „	6,35 „
Ammoniak	3,5 „	5,35 „

Da nun bei diesem Versuche die Röhre von allen Seiten gleich, oder doch fast gleich stark erwärmt wurde, so konnten merkliche Strömungen in derselben nicht entstehen; die Verschiedenheiten in der zur gleichen Erwärmung des Thermometers erforderlichen Zeit sprechen daher entschieden für eine Verschiedenheit in der Leitungsfähigkeit der Gase.

In andern Versuchen erwärmte Magnus dann die Gase von oben, und verglich, um sich vollständig zu überzeugen, ob die Gase im Stande seien die Wärme zu leiten, die Temperaturen, bis zu welchen ein Thermometer stieg, wenn es in einer gewissen Tiefe unter der Wärmequelle aufgestellt war, in einem Raume, welcher zunächst mit verschiedenen Gasen gefüllt war, und welcher dann ausgepumpt wurde. Wenn nämlich die Gase die Wärme zu leiten vermögen, so muss das Thermometer in dem leeren Raume, in welchem die leitende Substanz fehlt, niedriger stehen als in dem mit Gas gefüllten Raume. Steht es in dem letztern höher, so ist die Leitungsfähigkeit der Gase strenge bewiesen. Denn im leeren Raume wird das Thermometer durch Strahlung erwärmt; leiten die Gase nicht, so muss im gaserfüllten Raume, da die Gase nicht vollkommen diatherman sind, das Thermometer tiefer stehen. Daraus aber, dass das Thermometer tiefer steht in mit Gas erfüllten Räumen, würde umgekehrt noch nicht folgen, dass die Gase die Wärme nicht leiten können, denn das könnte noch darin seinen Grund haben, dass die Absorption der Wärme in den Gasen den Einfluss der Leitung überwiegt.

Fig. 55.



Den von Magnus zu seinen Versuchen angewandten Apparat zeigt Fig. 55. Auf ein Gefäss AB aus sehr dünnem Glase 5,6 Cm. weit, 16 Cm. hoch, ist ein zweites Gefäss C von demselben Durchmesser und 10 Cm. hoch aufgeschmolzen. AB ist seitlich mit einem Tubulus versehen, in dem

ein Thermometer *fg* luftdicht so eingesetzt ist, dass sein Gefäss in der Axe von *AB* und 3,5 Cm. unter dem Boden von *C* liegt, die horizontale Skala aber ausserhalb *AB* sich befindet. Das untere Ende von *AB* ist mit einem Korke luftdicht verschlossen, durch welchen zwei mit Hähnen versehene Röhren in *AB* hineinreichen, welche dazu dienen *AB* auszupumpen oder mit verschiedenen Gasen zu füllen. In *C* wurde kochendes Wasser gegossen, und dann sofort durch das Rohr *pp* Dampf eingeleitet, welcher in einem entfernten Kolben durch siedendes Wasser erzeugt wurde, so dass das Wasser in *C* im Kochen erhalten wurde.

Dieser Apparat befand sich in einem weiten Glascylinder *PQ*, welcher durch einen Blechdeckel *EE* mit einem 7,5 Cm. hohen Rande bedeckt war. Durch den Deckel ging die cylindrische Oeffnung *dd ss*; in dieser war das Gefäss *C* mittels eines aus zwei Theilen bestehenden Korkes, der den untern Theil umgab, eingesetzt, und durch die beiden Schieber *ss* am Herabfallen verhindert; dadurch war der ganze Apparat befestigt. Der Deckel wurde mit Wasser von 15^0, welches durch *r* zufloss, stets gefüllt erhalten, das erwärmte Wasser floss durch *h* ab. Der Cylinder *PQ* wurde schliesslich in einen noch grössern Cylinder *XY* auf zwei Korkfüssen *UU* eingesetzt, und der Zwischenraum zwischen beiden Cylindern ebenfalls mit Wasser von 15^0 angefüllt. Um dem Auftrieb, den dann der Cylinder *PQ* erfuhr, das Gleichgewicht zu halten, wurden in denselben zwei Bleigewichte *ZZ* hineingelegt.

Das Thermometer *fg* wurde gegen die unmittelbare Strahlung von *C* durch einen Schirm *o*, entweder von Kork oder zwei Kupferbleche, welche 1^{mm} Abstand hatten, geschützt. Je nach der Gasart, welche *AB* enthielt, erreichte das Thermometer *fg* nach 20 bis 40 Minuten seinen höchsten Stand, den es dann unverändert beibehielt. Dann empfing es von oben ebenso viel Wärme theils durch Leitung, theils weil der Schirm *o* sich allmählich durch Strahlung erwärmte und gegen das Thermometer dann soviel Wärme strahlte, als es gegen die Umgebung, welche stets 15^0 hatte, verlor. Wir lassen hier zunächst einige der von Magnus gefundenen Zahlen folgen. Das Thermometer zeigte im Maximum, als das Gefäss *AB* gefüllt war mit

Name des Gases	Druck desselb.	Temperatur 15° +
Atmosph. Luft	$759,4^{mm}$	$9^0,6$ C.
„	373,0	$10^0,0$ „
„	194,7	$11^0,0$ „
„	11,6	$11^0,7$ „
Sauerstoff	771,2	$9^0,6$ „
„	10,0	$11^0,6$ „
Wasserstoff	760,0	$13^0,0$ „
„	517,7	$12^0,5$ „
„	195,4	$12^0,1$ „
„	11,7	$11^0,8$ „
„	9,6	$11^0,6$ „

Name des Gases	Druck desselb.	Temperatur 15° +
Kohlensäure	765,3^mm	8°,2 C.
"	16,4	11°,3 "
Stickoxydul	760,0	8°,8 "
"	12,0	11°,5 "
Ammoniak	770,3	8°,1 "
"	15,4	11°,0 "

Die Temperaturen stimmen zwar bei den grössten Verdünnungen in diesen Gasen nicht vollständig überein, weil die geringe Gasmenge ohne Zweifel noch Einfluss hatte. Indess wird man ohne merklichen Fehler die höchste der beobachteten Temperaturen 11,7 + 15° als jene annehmen dürfen, welche das Thermometer im leeren Raume gehabt haben würde. Setzt man diese gleich 100, und vergleicht damit die Temperaturen, welche es in den Gasen unter dem Drucke einer Atmosphäre annahm, so erhält man nach Magnus folgende Reihe:

Leerer Raum	100	Oelbildendes Gas	76,9
Wasserstoff	111,1	Stickoxydul	75,2
Atm. Luft	82,0	Cyan	75,2
Sauerstoff	82,0	Kohlensäure	70,0
Kohlenoxydgas	81,2	Ammoniak	69,2
Grubengas	80,3	Schweflige Säure	66,6.

Das mit dem Wasserstoff erhaltene Resultat ist ganz unzweideutig, es beweist, dass dieses Gas die Wärme leitet wie die festen Körper. Denn die Temperatur, welche das Thermometer schliesslich in demselben annimmt, ist höher als in dem leeren Raum, und um so höher, je höher die Dichtigkeit des Gases ist.

Das ist jedoch nur für Wasserstoff der Fall, für keines der andern Gase, bei diesen ist die Temperatur um so niedriger, je dichter das Gas ist. Es würde jedoch voreilig sein, daraus schliessen zu wollen, dass diese die Wärme überhaupt nicht zu leiten im Stande sind. Denn abgesehen davon, dass es äusserst unwahrscheinlich ist, dass eine solche qualitative Verschiedenheit zwischen dem Wasserstoff und den übrigen Gasen existirt, lässt sich, wie erwähnt, diese Thatsache sehr gut mit der Wärmeleitung der Gase vereinigen. Die Erwärmung des Thermometers rührt her von jener Wärme, welche das Gas demselben zuleitet, und von der Wärme, welche der durch Strahlung erwärmte Schirm gegen dasselbe aussendet, und von der Strahlung einiger Theile der Wände. Die Strahlung ist jedenfalls im leeren Raume am grössten. Wenn nun die Gase von den Strahlen, welche sie durchdringen, mehr absorbiren, als die Wärme beträgt, welche sie leiten, so muss in den Gasen das Thermometer niedriger stehen als im leeren Raume.

Magnus hat aber auch dafür, dass die übrigen Gase leiten, einen experimentellen Beweis beigebracht. Würden die Gase absolut nicht leiten, so würden sie, nach ihrer Diathermanität geordnet, nicht nur in derselben

Reihe sich folgen müssen, sondern die Zahlen für die durchgelassene Wärmemenge müssten, jene, welche der leere Raum durchlässt, gleich 100 gesetzt, nahezu dieselben sein.

Magnus schloss daher an die eben erwähnten Versuche die früher besprochene Untersuchung über die Diathermanität der Gase[1]), deren Resultate in folgender Tabelle mit den eben berechneten Zahlen der Temperaturen des Thermometers mit Korkschirm zusammengestellt sind.

Namen der Gase	Temperatur des Thermometers	Durchgelassene Strahlen von kochend. Wasser
Leerer Raum	100	100
Wasserstoff	111,1	85,79
Atm. Luft	82,0	88,88
Sauerstoff	82,0	88,88
Kohlenoxydgas	81,2	79,00
Grubengas	80,3	72,21
Oelbildendes Gas	76,9	46,29
Stickoxydul	75,2	74,06
Cyan	75,2	72,21
Kohlensäure	70,0	80,23
Ammoniak	69,2	38,88.

Wie man sieht, ordnen sich die Zahlen der letzten Columne in einer ganz anderen Reihe, und der Unterschied in der Diathermanität ist viel bedeutender als derjenige in der Temperatur der Thermometer. Besonders auffallend ist die geringe Diathermanität des Ammoniak und des ölbildenden Gases, woraus man schliessen kann, dass diese Gase nach dem Wasserstoff die Wärme am besten leiten.

Eine Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeit der Gase oder die Ordnung der Gase nach derselben ist aber wegen der Störung, welche die Strahlung durch die Gefässwände erfährt, und wegen der Strahlung der Gefässwände selbst, welche in der Nähe des Erhitzungsgefässes je nach der Leitung, welche die Wärme in den Gasen erfährt, verschieden ist, nicht möglich und von Magnus deshalb auch nicht versucht.

Ein relatives Maass für die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase hat zuerst Narr[2]) aus seinen §. 30 erwähnten Versuchen über die Erkaltungsgeschwindigkeit in Gasen abgeleitet. Er setzt dabei die Wärmeleitungsfähigkeit dem bei seinen Versuchen beobachteten erkaltenden Einflusse der Gase, also dem Coefficienten m_2 der Gleichung

$$W' = v - W = m_2 t$$

proportional. Da dieses Glied in der That die Erkaltung liefert, im Falle durch Strahlung gar keine Wärmeabgabe stattfinde, so ist der Coefficient m_2 der Wärmemenge proportional, welche durch Leitung der Gase von dem

1) Man sehe §. 31.
2) *Narr*, Poggend. Ann. Bd. CXLII. p. 143 ff.

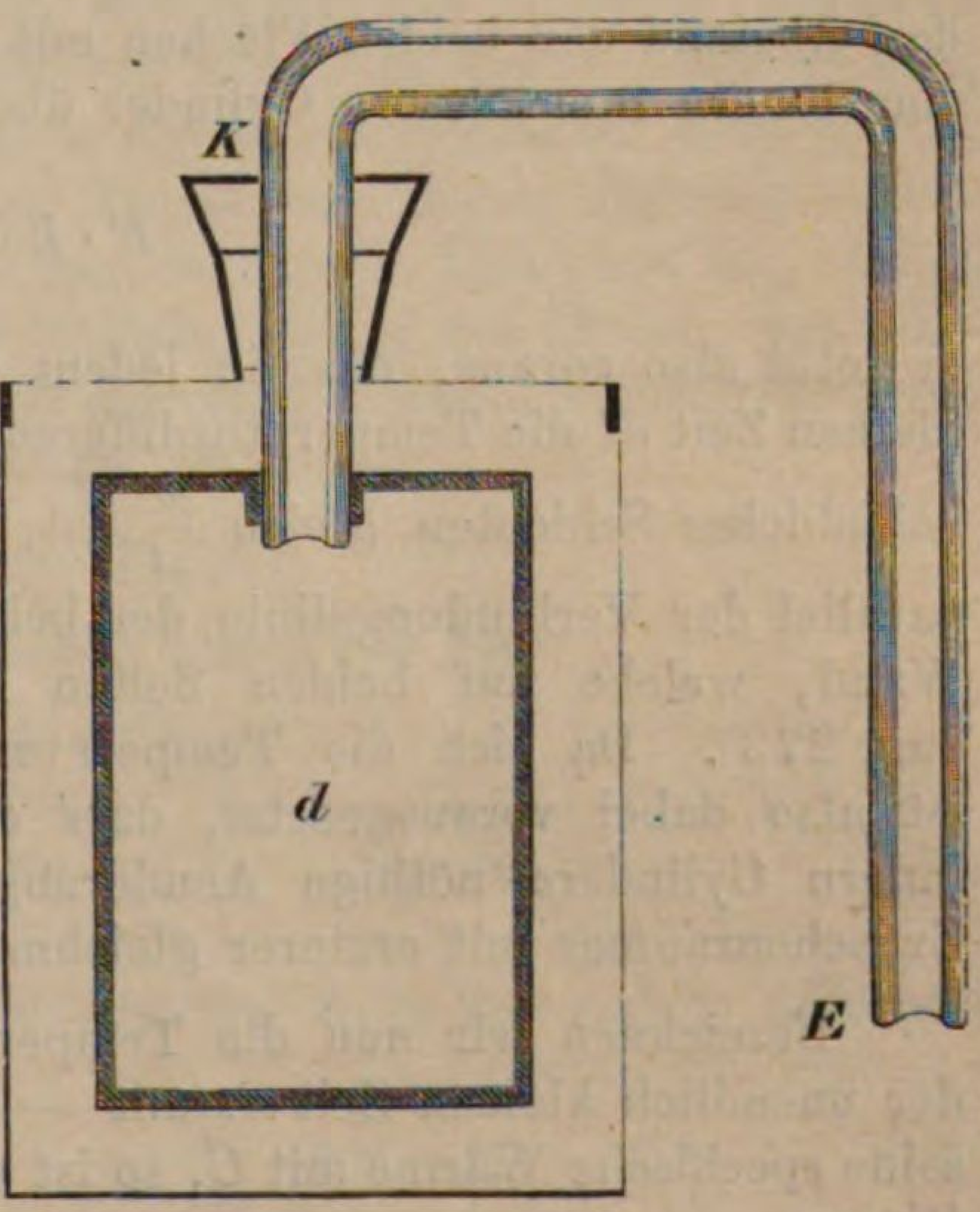
innern Gefäss zur äussern Hülle gelangt, denn in dem Maasse, wie diese Wärmemenge wächst, wird unter sonst gleichen Umständen die durch die Gasleitung bedingte Abkühlungsgeschwindigkeit grösser.

Setzt man die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft gleich 1, so ergeben die Versuche von Narr folgende Werthe der Wärmeleitungsfähigkeiten:

Wasserstoff	5,51	Stickstoff	0,98
Luft	1,00	Kohlensäure	0,81.

Stefan[1]) hat das Verfahren von Narr benutzt, um die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft ihrem absoluten Werthe nach zu messen. Die Anordnung des Apparates war die schon in dem vorigen Paragraphen bei den Versuchen von Winkelmann besprochene. Er bestand aus einem Doppelcylinder von Messing; der innere Cylinder war als Luftthermometer eingerichtet; zu dem Ende war in die Mitte der obern Basis ein doppelt gebogenes Glasrohr eingesetzt, wie Fig. 56 im Durchschnitt zeigt, dessen Ende E in Quecksilber tauchte, und welches somit als Manometer diente, um den Druck der Luft in dem innern Cylinder d zu bestimmen. Das Glasrohr dient gleichzeitig dazu, um mit Hülfe eines luftdicht schliessenden Korkes K, der in den abnehmbaren Deckel des äussern Cylinders eingesetzt ist, den innern Cylinder in dem äussern so zu befestigen, dass die äussere Wandfläche des innern Cylinders überall genau gleich weit von der innern Wandfläche des äussern Cylinders entfernt ist, dass also die Böden der Cylinder genau soweit von einander entfernt sind als die Mantelflächen. Zu den Versuchen wird dann der Apparat, der durch seine ganze Masse dieselbe Temperatur, diejenige des Zimmers, hat, so weit in ein mit Schnee und Wasser angefülltes Gefäss getaucht, dass der Pfropfen K und noch ein Theil der Glasröhre sich in der Schneemischung befindet. Der äussere Cylinder nimmt dann in sehr kurzer Zeit die Temperatur 0^0 an, und entzieht der Luft, welche den Zwischenraum ausfüllt, Wärme; diese entzieht dann wieder Wärme dem innern Cylinder, dessen Temperatur dann allmählich sinkt. Man beobachtet den Gang der Temperatur an dem im Manometerrohr aufsteigenden Quecksilber mit Hülfe einer am Quecksilberrohr angebrachten Skala.

Fig. 56.



Um die Abhängigkeit des Temperaturganges von der Zeit zu erhalten, rechnet man die Zeit von dem Momente an, in welchem das Quecksilber

1) *Stefan,* Wiener Berichte 1872 Bd. LXV.

den willkührlich gelegten Nullpunkt der Skala erreicht, und beobachtet dann die Zeit, in welcher das Quecksilber jedesmal 5^{mm} emporgestiegen ist. Schliesslich wird auch der Stand des Quecksilbers beobachtet, wenn der ganze Apparat die Temperatur 0^0 angenommen hat.

Den von dem innern gegen den äussern Cylinder stattfindenden Wärmestrom sieht nun Stefan lediglich als Folge der Wärmeleitung in dem zwischen den Wänden der beiden Cylinder vorhandenen Gase an. Die Strahlung, glaubt er, habe auf die Erkaltung keinen messbaren Einfluss. Die Menge der in einer bestimmten Zeit von innen nach aussen übergeführten Wärme ist dann abhängig von den Temperaturdifferenzen zwischen dem innern und äussern Mantel, von der Grösse ihrer Oberflächen, von dem Abstande dieser beiden, und von der Grösse des Leitungsvermögens der den Zwischenraum ausfüllenden Substanz, also in diesem Falle der Luft.

Bezeichnen wir nun die Temperatur des innern Cylinders zur Zeit t mit ϑ, während die Temperatur des äussern constant auf 0^0 erhalten wird, die innere Wärmeleitungsfähigkeit der Luft mit k, das arithmetische Mittel zwischen den Flächen des innern und äussern Cylinders mit F und den Abstand der beiden Flächen mit Δ, so setzt Stefan die in der Zeit dt vom innern zum äussern Cylinder übergehende Wärmemenge

$$F \cdot k \cdot \frac{\vartheta}{\Delta} \cdot dt,$$

er setzt also voraus, dass in jedem Momente und während der unendlich kleinen Zeit dt die Temperaturdifferenz zweier in der Einheit der Entfernung befindlicher Schichten gleich $\frac{\vartheta}{\Delta}$ ist, oder dass die Temperaturvertheilung parallel der Verbindungslinie der beiden Flächen dieselbe ist, wie in einer Wand, welche auf beiden Seiten constante Temperaturen hat (§. 32 pag. 273). Da sich die Temperatur des innern Cylinders stetig ändert, ist also dabei vorausgesetzt, dass die mit der Temperaturänderung des innern Cylinders nöthige Aenderung in der Temperaturvertheilung des Zwischenraumes mit ersterer gleichmässig erfolgt.

Bezeichnen wir nun die Temperaturabnahme des innern Cylinders in der unendlich kleinen Zeit dt mit $-d\vartheta$, das Gewicht des Cylinders mit P, seine specifische Wärme mit C, so ist die von ihm in der Zeit dt abgegebene Wärme

$$-PCd\vartheta$$

und da dies gleichzeitig die von innen nach aussen abgegebene Wärme ist, so ist

$$Fk\frac{\vartheta}{\Delta}dt = -PCd\vartheta$$ [1])

1) Bei den im vorigen Paragraphen erwähnten nach dieser Methode angestellten Versuchen von Winkelmann wird diese Gleichung nicht so einfach. Denn befindet sich zwischen den beiden Cylindern eine Flüssigkeit, so ist die von der Flüssigkeit nach aussen abgegebene Wärme mit in Rechnung zu ziehen, welche man hier wegen der geringen Dichtigkeit, und deshalb geringen Wärmeinhalts der Gase ganz ausser Acht lassen darf. Es wird dadurch indess nur die Berechnung der Versuche eine schwierigere.

oder

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = -\frac{Fk}{PC\varDelta}\,dt,$$

eine Gleichung, welche ganz dieselbe Form hat, wie die bei Besprechung der Emission §. 26 behandelte. Es folgt somit aus derselben für die Temperatur ϑ des innern Cylinders zur Zeit t, wenn ϑ_0 die Temperatur zur Zeit $t = 0$ ist,

$$\vartheta = \vartheta_0 e^{-\frac{Fk}{PC\varDelta}\cdot t}$$

oder

$$\log \vartheta_0 - \log \vartheta = \frac{FK}{PC\varDelta}\cdot t \cdot \log e$$

oder schliesslich

$$\frac{\log \vartheta_0 - \log \vartheta}{t} = \frac{Fk}{PC\varDelta}\cdot \log e.$$

Diese Gleichung lässt zunächst die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen über die Wärmeabgabe prüfen, indem die rechte Seite der Gleichung für einen gegebenen Apparat constant ist, es muss somit die Differenz der Logarithmen zweier um die Zeit t von einander liegender Temperaturen des innern Cylinders dividirt durch die Zeit t constant sein.

Zur Bestimmung der Temperatur ϑ des innern Cylinders dient der an dem Manometerrohr beobachtete Druck der in dem innern Cylinder befindlichen Luft, deren Temperatur gleich der des innern Cylinders ist. Ist p_0 der der Temperatur ϑ_0 entsprechende Druck, und p_1 der Druck, wenn die Temperatur des innern Cylinders nach sehr langer Zeit t gleich derjenigen der Umgebung, also gleich Null geworden ist, so ist

$$p_0 = (1 + \alpha\vartheta_0)\,p_1;$$

ist p der der Temperatur ϑ entsprechende Druck, so ist

$$p = (1 + \alpha\vartheta)\,p_1,$$

somit wird

$$\frac{\vartheta_0}{\vartheta} = \frac{p_0 - p_1}{p - p_1}$$

und indem wir die so bestimmten Werthe für ϑ in die vorhin erhaltene Gleichung einsetzen

$$\frac{\log (p_0 - p_1) - \log (p - p_1)}{t} = \frac{Fk}{PC\varDelta}\cdot \log e.$$

Für die Drucke p_0 .. können nun schliesslich noch die Höhen des im Manometerrohr aufgestiegenen Quecksilbers eingesetzt werden. Ist nämlich die dem Drucke p_0 entsprechende Höhe des Quecksilbers im Manometerrohr h_0, die dem Drucke p_1 entsprechende h_1 und entsprechen sich ebenso p und h, ist ferner der Barometerstand b und setzen wir voraus, dass der Querschnitt des Quecksilberreservoirs $q$mal grösser ist als der Querschnitt des Manometerrohrs, so können wir schreiben

$$p_0 = b - h_0$$
$$p_1 = b - h_0 - (h_1 - h_0) - q\,(h_1 - h_0)$$
$$p = b - h_0 - (h - h_0) - q\,(h - h_0),$$

da, wenn das Quecksilber im Manometerrohr um $h - h_0$ steigt, es im Reservoir um $q\,(h - h_0)$ fällt.

Daraus folgt

$$\frac{p_0 - p_1}{p - p_1} = \frac{h_1 - h_0}{h - h_0}.$$

und

$$\frac{\log (h_1 - h_0) - \log (h - h_0)}{t} = \frac{Fk}{PC\Delta} \cdot \log e.$$

Die Versuche zeigten, dass in der That die dieser Gleichung zu Grunde gelegten Voraussetzungen bestanden, denn es ergab sich der abgeleitete Quotient als constant, wie unter andern folgende Reihe zeigt.

Bei derselben war der Apparat aus Kupfer, der innere Radius des äussern Cylinders 2,089 Cent., die Höhe des innern Cylinders 6,88 Cent., der Abstand der äussern Fläche des innern von der innern des äussern $\Delta = 0{,}2346$ Cent., das Gewicht des innern Cylinders 59,65 Gr. und die specifische Wärme des Kupfers 0,0935.

Wird die Zeit in Sekunden gerechnet, so ergab sich:

$h - h_0$	t	$\frac{Fk}{PC\Delta} \cdot \log e$
5	27	0,00204
10	58	205
15	94	205
20	137	206
25	192	206
30	263	209
41,8	∞	

Wie man sieht, sind die Quotienten so nahe constant, dass ein kleiner Fehler in der Zeitbestimmung die ganzen Unterschiede vollständig erklärt; so würde, wenn man bei der ersten Beobachtung anstatt $t = 27$ setzen würde $t = 26{,}7$, der Quotient gleich 0,00206 werden, ein Werth, welcher sich als Mittelwerth aus dieser Reihe ergibt.

Zur Berechnung von k ergibt sich hiernach somit

$$\frac{Fk}{PC\Delta} \cdot \log e = 0{,}00206$$

$$k = \frac{PC\Delta}{F \log e} \cdot 0{,}00206.$$

Nach den vorhin gemachten Angaben ergibt sich die äussere Fläche des innern Cylinders zu 101,8 Quadratcentimeter, die innere des äussern zu 123,9, somit $F = 112{,}85$ Q. C. Da $P = 59{,}65$, $C = 0{,}0935$, $\Delta = 0{,}2346$, so wird

$$\frac{PC\Delta}{F \log e} = 0{,}02732$$

$$k = 0{,}02732 \,.\, 0{,}00206 = 0{,}0000561.$$

Zwei andere Versuche mit demselben Apparat lieferten

$$k = 0{,}0000568 \text{ und } k = 0{,}0000560.$$

Mit einem andern ebenfalls aus Kupfer gefertigten Apparat, bei welchem $\Delta = 0{,}512$ Cent., ergaben zwei Versuche

$$k = 0{,}0000554 \text{ und } 0{,}0000560.$$

Mit einem dritten Apparate, in welchem $\Delta = 0{,}239$ war, fand Stefan aus zwei Versuchen

$$k = 0{,}0000552 \text{ und } 0{,}0000554.$$

Bei einem dritten Versuche mit demselben Apparate, bei welchem aber die Luft in dem Zwischenraume zwischen den beiden Cylindern bis auf 428^{mm} oder 0,56 Atmosphäre, also auf etwa die Hälfte verdünnt war, ergab sich

$$k = 0{,}0000552.$$

Es folgt somit, dass innerhalb dieser Grenzen das Wärmeleitungsvermögen der Luft von ihrer Dichtigkeit durchaus unabhängig ist.

Als Mittel aus sämmtlichen Versuchen ergibt sich für Luft

$$k = 0{,}0000558$$

oder in den früher von uns gewählten Einheiten, denen anstatt der Sekunde die Minute zu Grunde liegt,

$$k = 0{,}003348.$$

Nach den Versuchen von Neumann ist in denselben Einheiten für Kupfer

$$k = 66{,}47,$$

so dass also die Leitungsfähigkeit des Kupfers fast genau 20000 mal grösser ist als jene der Luft.

Gegen die Versuche Stefans lässt sich ein Einwurf erheben, nämlich der, dass er die Strahlung des innern gegen den äussern Cylinder ganz und gar vernachlässigt. Um diesen Einwurf zu entkräften, hat Stefan schliesslich einen Versuch mit dem ersten Apparate angestellt, nachdem er den innern Cylinder mit seiner Aussenfläche mit Tusche bedeckt und die Innenfläche des äussern Cylinders mit einer Russschicht bedeckt hatte. Da nach den Versuchen von Melloni das Strahlungsvermögen der Tusche und das Absorptionsvermögen des Russes beträchtlich grösser ist als dasjenige polirter Metalle, so nimmt Stefan an, dass das aus diesem Versuche berechnete Leitungsvermögen der Luft ein beträchtlich grösseres sein müsste als das aus den frühern Versuchen berechnete, wenn die Strahlung überhaupt auf den Wärmeübergang vom innern zum äussern Cylinder einen merklichen Einfluss hätte. Der Versuch lieferte

$$\frac{Fk}{PC\Delta} \cdot \log e \doteq 0{,}00213$$

$$k = 0{,}02732 \cdot 0{,}00213 = 0{,}0000582,$$

einen Werth, der allerdings etwas grösser ist als der früher gefundene, dessen Unterschied indess Stefan für so klein hält, dass er ebenso gut durch andere Umstände wie durch vermehrte Strahlung bedingt werden könne, so z. B. dadurch, dass in Folge der Ueberzüge mit Russ und Tusche die beiden

Flächen, zwischen denen der Uebergang der Wärme stattfindet, einander näher gerückt seien.

Gegen diesen Schluss von Stefan ist indess zu bemerken, dass nach den erwähnten Versuchen von Lehnebach (§. 28) das Strahlungs- und Emissionsvermögen unbedeckter Glasflächen zwischen 0^0 und 100^0 nicht viel geringer gefunden wurde als dasjenige berusster Glasflächen, und dass weiter H. Weber (§. 33) das äussere Wärmeleitungsvermögen eines berussten Eisenstabes nur wenig grösser fand als dasjenige des Stabes mit metallischer Oberfläche. Ausserdem sprechen gegen die Annahme von Stefan die oben und schon früher erwähnten Versuche von Narr, der die Erkaltung in einem fast luftleeren Raum, in welchem der Druck nicht mehr messbar war und nach der Berechnung nicht $0{,}01^{mm}$ betrug, mit der Erkaltung in mit Gasen erfüllten Räumen verglich. Bei gleicher Temperaturdifferenz ist die Erkaltung in dem fast luftleeren Raum etwa 0,8 von derjenigen in demselben Raume, wenn er Luft unter dem Drucke von 90^{mm} enthält. Da auch Narr nicht mit einem absolut luftleeren Raume experimentirte, so kann auch dort noch eine gewisse Wärmeleitung vorhanden gewesen sein, der Bruchtheil der geleiteten Wärme kann aber bei diesen minimalen Drucken nur sehr gering gewesen sein. Dann ergibt sich aber aus diesen Versuchen, dass der Einfluss der Strahlung gegenüber dem der Leitung nicht verschwindend klein ist, wie Stefan es annimmt, somit dass der Stefan'sche Werth für k zu gross sein muss.

Ein Beweis für die Richtigkeit der Stefan'schen Ansicht würde es sein, wenn sich der Werth von k ganz unabhängig von $\varDelta$ zeigte, denn bei constantem innern Cylinder und gleich beschaffener Oberfläche des äussern Cylinders ist die Strahlung von dem Abstande der Flächen unabhängig zu setzen. Es spricht deshalb sehr für die Richtigkeit der Stefan'schen Ansicht, dass er in seinen Versuchen für $\varDelta = 0{,}2346$ Cent. und für $\varDelta = 0{,}512$ Cent. denselben Werth gefunden hat. Da indess bei den Versuchen mit der grössern Distanz zufällig der innere Cylinder verkleinert wurde, während der äussere Cylinder derselbe blieb, wie bei den ersten Versuchen, so ist bei den Versuchen mit der grössern Distanz auch die Strahlung kleiner, allerdings nicht in dem Masse, dass bei Berücksichtigung der Strahlung dieselbe aus der Rechnung herausfiele, aber doch soweit, dass die gefundene Gleichheit der Werthe keinen vollgültigen Beweis für die Richtigkeit der Stefan'schen Ansicht bildet. Es ist deshalb jedenfalls wünschenswerth, durch neue Versuche die Richtigkeit der Stefan'schen Annahme zu prüfen.

Ausser der Leitungsfähigkeit der Luft hat Stefan auch jene des Wasserstoffs untersucht; die Einzelnheiten dieser Versuche hat er noch nicht mitgetheilt, als Resultat gibt er nur an, dass die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs siebenmal so gross sei als jene der Luft, während Narr dafür einen ungefähr 5,5mal so grossen Werth fand.

Auf die Wärmeleitung der Gase kommen wir im nächsten Abschnitt noch einmal zurück.

§. 36.

Correction der Thermometer für den herausragenden Faden. Bei der Bestimmung der Temperatur mit einem gewöhnlichen Quecksilber-

thermometer wird, wie wir §. 3 sahen, vorausgesetzt, dass das ganze im Thermometer enthaltene Quecksilber oder das Thermometer bis zu dem abgelesenen Theilstriche der Skala auf jene Temperatur erwärmt sei, welche bestimmt werden soll. Es ergibt sich das unmittelbar aus unserer Definition des Temperaturmaasses und der Voraussetzung, auf welcher die Ablesung der Temperatur am gewöhnlichen Thermometer beruht, dass der zwischen zwei Theilstrichen der Skala liegende Raum der Röhre immer derselbe Bruchtheil des Gefässes sei.

In sehr vielen Fällen ist es nun aber nicht möglich, dass man ein Thermometer ganz oder bis zu dem beobachteten Theilstrich in den Raum einsenken kann, dessen Temperatur bestimmt werden soll. Da in dem Falle die Temperatur des aus dem erwärmten Raume hervorragenden Fadens eine andere und zwar im Allgemeinen eine niedrigere ist als jene des erwärmten Raumes, so wird die am Thermometer abgelesene Temperatur eine andere als die zu bestimmende Temperatur. Bezeichnen wir die zu bestimmende Temperatur mit T, die mittlere Temperatur des aus dem erwärmten Raume hervorragenden Fadens mit τ, die Länge des herausragenden Fadens mit l, so würde die Länge dieses Fadens, wenn er ganz in den erwärmten Raum eintauchte, im Verhältnisse

$$1 : 1 + \alpha (T - \tau)$$

länger sein, wenn wir mit α den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers im Glase bezeichnen. Anstatt der Länge l würde also die Länge $l + l\alpha (T - \tau)$ sein, oder setzen wir die Anzahl Grade, welche auf die Längeneinheit gehen, gleich ν, so würde anstatt νl in Thermometergraden die Länge des Fadens $\nu l + \nu l \alpha (T - \tau)$ sein, oder das Thermometer würde, wenn wir $\nu . l = n$ setzen, um $n . \alpha (T - \tau)$ höher zeigen. Liest man also am Thermometer die Temperatur t ab, so ist die wirkliche Temperatur des erwärmten Raumes

$$T = t + n . \alpha (T - \tau)$$

oder

$$T = \frac{t - n\alpha\tau}{1 - n\alpha} .$$

Setzen wir nun für den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers zwischen 0^0 und 100^0 0,000181, für jenen des Glases 0,000026, so wird $\alpha = 0{,}000155$. Es handelt sich somit zur Bestimmung von T nur um jene der mittleren Temperatur τ des herausragenden Fadens.

Vielfach verfährt man zur Bestimmung derselben nach dem Vorgange von Kopp[1]) und Regnault[2]) so, dass man ein kleines Thermometer in der Nähe der Fadenmitte neben das zur Temperaturbestimmung dienende Thermometer hängt, und die an jenem abgelesene Temperatur der umgebenden Luft als den Werth von τ annimmt. Indess ist diese Bestimmungsweise fehlerhaft, da, wenn auch die obern Theile des Fadens die Temperatur der umgebenden Luft haben, doch die dem erwärmten Raume näher liegenden

1) *Kopp*, Liebig's Annalen Bd. XCIV. p. 262.

2) *Regnault*, Mémoires de l'Acad des sciences de l'Institut de France T. XXI. p. 225.

Theile des Fadens nach den Gesetzen der Wärmeleitung eine beträchtlich höhere Temperatur haben müssen. Der so bestimmte Werth von τ muss deshalb zu klein und der damit berechnete Werth von T zu gross sein.

Um diesen Fehler zu corrigiren, setzte Holtzmann[1]) anstatt des richtigen Werthes von α einen etwas kleinern Werth, nämlich 0,000135, ein; indess wenn auch diese Correction für kurze Fäden genügt, für lange, von denen ein beträchtlicher Theil die Temperatur der umgebenden Luft hat, muss auf diese Weise die berechnete Temperatur T zu niedrig werden.

Ich habe deshalb zur Berechnung der mittlern Temperatur τ die Gesetze der Wärmeleitung in Stäben angewandt[2]). Da nämlich der Quecksilberfaden in den Thermometern immer einen so kleinen Querschnitt hat, dass Strömungen in demselben nicht stattfinden können, so kann man zur Bestimmung der Temperatur eines im Abstande x von dem erwärmten Raume entfernten Querschnittes die Gleichung der Wärmeleitung in Stäben anwenden, und da eben wegen des geringen Querschnittes der Fäden die Temperatur des obern Fadenendes bei solchen Längen, bei denen die Correction überhaupt erforderlich ist, nicht höher ist als die Temperatur der Umgebung, so kann man die Gleichung für unendlich lange Stäbe benutzen. Bezeichnen wir demnach die Temperatur der Stelle x mit ϑ, jene der Umgebung mit t_0, und haben h, p, k, q die in den Wärmeleitungsgleichungen stets gehabte Bedeutung, so ist

$$\vartheta = t_0 + (T - t_0)\, e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}}\,.\,x}.$$

Diese Temperatur ist zugleich jene eines bei x liegenden Stückes des Quecksilberfadens von der Länge dx. Um nun die mittlere Temperatur des Stabes zu erhalten, haben wir die für jedes Stück dx des Fadens vorhandene Temperatur zu berechnen, die Summe aller dieser Temperaturen zu bilden und durch die Anzahl der auf die Länge des Fadens gehenden Stücke dx zu dividiren. Ist die Länge des Fadens gleich l, so gibt die Integralrechnung in der angegebenen Weise für die mittlere Temperatur τ

$$\tau = t_0 + \frac{T - t_0}{l\,.\,a}\left(1 - e^{-a\,.\,l}\right),$$

worin wir der Einfachheit wegen

$$\sqrt{\frac{hp}{kq}} = a$$

setzen. Drücken wir l durch n und ν aus, so wird, unter Berücksichtigung, dass nach unserer Annahme für $x = l$ die Temperatur des Fadens $\vartheta = t_0$, gleich der der Umgebung ist, somit $e^{-al} = 0$ ist,

$$\tau = t_0 + \frac{\nu\,(T - t_0)}{n\,.\,a}.$$

Es bedarf somit zur genauen Bestimmung der mittlern Temperatur

---

1) *Holtzmann*, Liebig's Handwörterbuch der Chemie Bd. VII. p. 368.

2) *Wüllner*, mitgetheilt in Landolt's Abhandlung über die Dampftensionen homologer Verbindungen. Bonn 1868. Eine ähnliche Formel hat *Mousson* abgeleitet. Poggend. Ann. Bd. CXXXIII.

der Kenntniss des Werthes von a, also besonders des Verhältnisses von $\frac{h}{k}$, der äussern und innern Wärmeleitungsfähigkeit.

Für Thermometer, welche wie die von Geissler in Bonn aus dünnen Glasfäden bestehen, welche an das Thermometergefäss angeschmolzen sind und sich im Innern einer weiten ebenfalls an das Gefäss angeschmolzenen Röhre befinden, habe ich dieses Verhältniss zu bestimmen versucht, indem ich annahm, dass die äussere Wärmeleitungsfähigkeit dort übereinstimmt mit jener, welche Quecksilber überhaupt in einer dünnwandigen Glasröhre zeigt. Es wurde deshalb ein 6 Decimeter langes, 15^{mm} weites cylindrisches Glasrohr mit 4 ein Decimeter von einander entfernten Oeffnungen versehen und dasselbe an beiden Enden geschlossen. Das Rohr wurde dann horizontal, die Oeffnungen nach oben, hingelegt, vollständig mit Quecksilber gefüllt, und das eine Ende in ein Luftbad geschoben, welches durch eine Gasflamme erhitzt wurde. Durch die vier Oeffnungen, deren erste 2 Decimeter von dem Luftbade entfernt war, wurden die Gefässe feiner Thermometer in das Quecksilber eingetaucht und nach Eintritt des stationären Zustandes abgelesen. Gleichzeitig wurde die Temperatur der umgebenden Luft bestimmt. Bei der Durchführung dieser Beobachtungen ergaben sich unter andern folgende Werthe für die Temperaturüberschüsse

ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	ϑ_4
18,0	11,8	7,1	3,5
20,4	13,5	8,1	3,8
19,7	13,1	7,9	3,8

Berechnet man hieraus in der §. 32 Seite 276 angegebenen Weise den Werth von a_1, so findet man, wenn das Decimeter als Längeneinheit genommen wird,

$$a_1 = \sqrt{\frac{hp_1}{kq_1}} = 0{,}34882,$$

wenn p_1 und q_1 Umfang und Querschnitt dieser Röhre bedeuten. Bezeichnen wir nun den Radius der Röhre mit r, so ist

$$p_1 = 2r\pi,\ q_1 = r^2\pi,$$

somit

$$\frac{h}{k} = a_1^2 \cdot \frac{r}{2} = 0{,}12168 \,.\, 3{,}75 = 0{,}4563.$$

Unter der gemachten Voraussetzung, dass die äussere Leitungsfähigkeit des Quecksilberfadens im Thermometer mit jener der zu diesen Versuchen benutzten Röhre übereinstimmt, gilt der gefundene Werth von $\frac{h}{k}$ auch für die Fäden des Thermometers. Damit wird dann, wenn wieder p und q Umfang und Querschnitt des Thermometerfadens bedeuten,

$$a = \sqrt{\frac{hp}{kq}} = \sqrt{0{,}4563 \cdot \frac{p}{q}} = 0{,}6755 \sqrt{\frac{p}{q}}.$$

Hieraus ergibt sich schliesslich für solche Thermometer

$$\tau = t_0 + \frac{v\,(T - t_0)}{n\,.\,0{,}6755\sqrt{\frac{p}{q}}}.$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung kann man ohne merklichen Fehler T durch die abgelesene Temperatur t ersetzen, und dann die mittlere Temperatur τ nach dieser Gleichung berechnen.

Man kann indess auch für jedes Thermometer den Werth von a oder $\frac{v}{a}$ direkt durch Versuche bestimmen; setzen wir den Ausdruck für τ in die Gleichung für T

$$T = \frac{t - n\alpha\tau}{1 - n\alpha},$$

so wird

$$(1 - n\alpha)\,T = t - n\alpha\, t_0 - \alpha\,\frac{v}{a}\,(T - t_0)$$

und daraus

$$\frac{v}{a} = b = \frac{n\alpha\,(T - t_0) - (T - t)}{\alpha\,(T - t_0)}$$

Senkt man nun gleichzeitig in einen erwärmten Raum ein Thermometer ein, so dass der Faden nicht hervorragt, ein anderes so, dass n^0 der Skala hervorragen, so beobachtet man an dem ersten T, an dem zweiten t, man kann deshalb aus der letzten Gleichung dieses b berechnen. Mit dem so gefundenen Werthe von b erhält man dann schliesslich

$$T = \frac{t + (b - n)\,\alpha t_0}{1 + (b - n)\,\alpha},$$

worin, wenn die Temperatur t_0 am obern Ende des Fadens beobachtet ist, die gesuchte Temperatur T dann in lauter bekannten Grössen gegeben ist.

Drittes Kapitel.

Mechanische Theorie der Wärme.

§. 37.

Hypothesen über die Natur der Wärme. Wie bei der Annahme über die Natur des Lichtes, so haben sich auch von jeher zwei Ansichten über das Wesen der Wärme gegenübergestanden; die eine derselben sieht die Wärme als einen Stoff an, welchem alle die Eigenschaften zukommen, welche wir bisher an der Wärme kennen gelernt haben, der in die Körper eindringen und sich in denselben ausbreiten könne, dessen Gegenwart in einem Körper uns denselben warm erscheinen lasse, dessen Austreten aus dem Körper denselben als kalt zurücklasse. Die zweite Ansicht dagegen nimmt die Wärme als einen Zustand der Materie an und zwar als einen Bewegungszustand seiner kleinsten Theile, der Moleküle.

Man hat vielfach geglaubt, dass von diesen beiden Ansichten die erstere die ältere sei, dass die zweite, nach welcher die Wärme als ein Bewegungszustand der Materie aufgefasst wird, erst der neuern und neuesten Zeit angehöre. Dem ist jedoch nicht so, sondern wie man auch jetzt es noch wohl versucht die Wärmeerscheinungen als die Eigenschaften und Wirkungen eines Wärmestoffes zu deuten, so hat man schon seit dem Wiedererwachen der Naturwissenschaften die zweite Annahme ausgesprochen und zu begründen versucht. So erklärte schon Baco von Verulam[1]) die Wärme als eine expansive Bewegung, diese Ansicht auf die Erscheinung der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und auf die Verdampfung stützend; er bemerkt, die Wärme sei nicht eine expansive Bewegung der ganzen Masse, sondern eine der kleinsten Theile der Körper und zwar eine vibrirende. In ähnlicher Weise sprachen sich die namhaftesten Naturforscher des 17. Jahrhunderts aus, so Boyle[2]) und Newton[3]), von denen der Erstere die Wärme, wie Baco, für eine schwingende Bewegung der Atome erklärte, während Newton, der das Licht als Aetherschwingungen aufzufassen Anstand nahm, die Wärme als solche betrachtete. Erst im 18. Jahrhundert und zwar besonders nach den später zu besprechenden Entdeckungen Wilke's, Black's und Crawford's über specifische und latente Wärme trat die andere Anschauung der Wärme als eines Stoffes in den Vordergrund[4]); indess behielt auch die erstere Anschauungsweise ihre hervorragenden Vertreter, unter welchen besonders Rumford[5]) und Davy[6]) zu nennen sind. Diese beiden gründeten ihre Ansicht vorzugsweise auf die bekannte, demnächst ausführlich zu besprechende Erscheinung der Wärmeerzeugung durch Reibung und Stoss, aus der sie schlossen, dass die bei diesen Vorgängen verschwindende Bewegung der Massen im Ganzen sich in eine vibrirende Bewegung der einzelnen Moleküle umgesetzt habe, und dass diese vibrirende Bewegung der Moleküle als Wärme wahrgenommen werde. In ähnlicher Weise wie Rumford und Davy sprachen sich auch in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts eine Anzahl Naturforscher, wie Thomas Young[7]) und Ampère[8]) dafür aus, dass die Wärmeerscheinungen auf Bewegungen der Moleküle zurückzuführen seien, ohne dass jedoch die andere Anschauung dadurch zurückgedrängt wäre.

Erst die Untersuchungen Melloni's über die strahlende Wärme, welche wir im vorigen Kapitel ausführlich mitgetheilt haben, aus denen sich für das Verhalten der Wärmestrahlen die vollständigste Uebereinstimmung mit jenem der Lichtstrahlen ergab, nöthigte wenigstens für die strahlende Wärme dieselbe Ursache anzunehmen wie für das Licht, also die strahlende Wärme

---

1) *Baco von Verulam*, De interpretatione naturae. Francofurti 1665. Man sehe *Fischer*, Geschichte der Physik. Bd. I. p. 213.
2) *Boyle:* Fischer, Geschichte der Physik. Bd. II. p. 159.
3) *Newton*, Optice. Lausanne et Genev. 1740. lib. III. quaest. XVIII. p. 280. Man sehe auch *Fischer*, Geschichte der Physik. Bd. III. p. 215.
4) Man sehe *Fischer*, Geschichte der Phys. Bd. VII.
5) *Rumford*, Philosophical Transactions Abridged etc. vol. XVIII. Man sehe auch *Fischer*, Gesch. d. Physik. Bd. VII. p. 573.
6) *Humphry Davy*, Contributions to physical and medical knowledge, collected by Beddoes. Bristol 1799. *Fischer*, Gesch. d. Physik. Bd. VII. p. 588 ff.
7) *Th. Young*, Lectures on natural philosophy. London 1807.
8) *Ampère*, Ann. de chim. et de phys. T. LVIII. p. 432.

als eine schwingende Bewegung des Aethers aufzufassen. Dieser Ansicht pflichteten im Allgemeinen selbst diejenigen bei, welche sich von der Annahme einer Wärmematerie nicht frei machen konnten; so stellte Muncke den Satz auf, den er noch im Jahre 1841 vertheidigte[1]): „dass verschiedene Wärmephänomene nicht sowohl aus einer eigentlichen Vermehrung, einem Ueberströmen, einer Bewegung des Wärmestoffes, als vielmehr aus Schwingungen desselben, Undulationen oder Wellen zu erklären sind; und so wie wir daher bei der Luft eine Menge Wirkungen aus dem Drucke und der Bewegung derselben, andere dagegen, namentlich die des Schalles, aus ihren Wellen erklären, ebenso würden manche Erscheinungen der Wärme auf Vermehrung und Bewegung derselben, andere auf wellenartige Schwingungen zurückzuführen sein.“ Ob dieser Wärmestoff von dem Lichtäther verschieden sei oder nicht, das wurde von denen, die diese Ansicht theilten, als nicht zu entscheiden angesehen.

Obwohl es nun nahe lag, aus den Erscheinungen der Wärmeabsorption, nachdem einmal eine schwingende Bewegung als Ursache einer Gruppe von Wärmeerscheinungen anerkannt war, den Schluss zu ziehen, dass auch die in warmen Körpern vorhandene Wärme in einer Bewegung, sei es des Aethers, sei es der Moleküle begründet sei, so waren es doch nicht derartige Schlüsse, welche die Hypothese, dass die Wärme eine Bewegung sei, zur allgemeinen Geltung brachten; es war vielmehr die Anerkennung des von uns bereits §. 14 des ersten Bandes aufgestellten Princips von der Erhaltung der Kraft, welches der deutsche Arzt Mayer in Heilbronn im im Jahre 1842 zuerst in seiner ganzen Allgemeinheit aussprach[2]) und auf die Wärmeerscheinungen anwandte, und welches Helmholtz[3]) dann 1847 ausführlicher begründete, indem er zeigte, dass es sich in allen physikalischen Erscheinungen und Gesetzen bestätigt finde.

Nach diesem Princip kann keine Kraft aus nichts gewonnen, aber auch keine Kraft verloren werden oder einfach verschwinden. Wie wir nun aber im ersten Bande sahen, tritt stets bei der Reibung und beim Stosse ein Verlust von lebendiger Kraft ein, das heisst die zur Ueberwindung der Reibung aufgewandte Arbeit tritt nicht in Form von lebendiger Kraft einer bewegten Masse auf, aus welcher sie wieder erhalten werden kann. Dasselbe gilt von dem Stosse nicht vollkommen elastischer Körper; nach dem Stosse ist die lebendige Kraft der bewegten Körper effectiv kleiner wie vor dem Stosse, auch dann, wenn man die durch etwaige Formänderung und Verdichtung der gestossenen Körper geleistete Arbeit mit in Rechnung zieht. Die so verschwundene lebendige Kraft muss dann aber nach jenem Princip in irgend einer andern Form noch vorhanden sein, und Mayer stellte deshalb den Satz auf, dass die bei diesen Vorgängen scheinbar verlorene lebendige Kraft in der erzeugten Wärme wiederzufinden sei. Dass in der That die Wärme als eine gewisse Quantität von Arbeit aufgefasst werden könne, das folgerte Mayer aus der schon

1) *Muncke*, Gehler's phys. Wörterbuch. 2. Aufl. bearbeitet von Muncke etc. Bd. X, 1. Artikel Wärme p. 98.
2) *R. Mayer*, Liebig's Annalen. Bd. XLII. Maiheft 1842.
3) *Helmholtz*, Ueber die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung. Berlin 1847.

seit zwei Jahrhunderten bekannten Möglichkeit, durch die Wärme in den Dampfmaschinen Arbeit zu leisten.

Die Anerkennung des Princips von der Erhaltung der Kraft macht nun die Annahme, dass die Wärme ein Stoff sei, geradezu unmöglich. Wir werden demnächst bei der Besprechung der Wärmeerzeugung durch Arbeit sehen, wie man es versucht hat, die bei der Reibung oder beim Stosse auftretende Wärme durch eine andere Vertheilung der Wärmematerie zu erklären, diese Erklärung ist aber sofort unmöglich, sobald man annimmt, dass die bei diesen Vorgängen auftretende Wärme das Aequivalent der verlorenen lebendigen Kraft ist. Damit muss die Wärme bei diesen Vorgängen erzeugt oder aus der aufgewandten Arbeit entstanden sein, sie kann deshalb kein Stoff, keine Materie sein.

Mit der allgemeinen Anerkennung der Richtigkeit des Princips von der Erhaltung der Kraft wurde deshalb auch in der That die Annahme, dass die Wärme ein Stoff sei, verlassen und so ziemlich allgemein die andere Anschauung über die Natur der Wärme angenommen. Die Anschauung, dass die Wärme ein Bewegungszustand sei, kann, in dieser allgemeinsten Form ausgesprochen, kaum mehr als Hypothese bezeichnet werden, da sie eine nothwendige Folge des Princips von der Erhaltung der Kraft ist, somit für uns dieselbe Sicherheit hat als jenes Princip; welcher Art indess diese Bewegung ist, ob sie eine Bewegung des in allen Körpern vorhandenen Aethers oder der materiellen Moleküle ist, darüber können wir nur mehr oder weniger wahrscheinliche Hypothesen bilden. Für die Folgerungen, welche man aus dem Princip der Erhaltung der Kraft für die Wärmeerscheinungen ziehen kann, bedarf es keiner nähern Kenntniss der Art der Bewegung, aber es wird doch zu einem bessern Verständniss beitragen, wenn wir uns über dieselbe eine bestimmte Vorstellung machen. Wir wollen deshalb zunächst die verschiedenen Hypothesen etwas genauer besprechen, welche man über die Art der Molekularbewegung gebildet hat, die wir als Wärme empfinden.

Wie schon erwähnt wurde gibt es in Betreff dieser Bewegungen zwei Möglichkeiten: entweder ist die Wärme eine Bewegung des Aethers allein oder eine solche des Aethers und der materiellen Moleküle. Erstere Annahme, welche schon Newton gemacht hatte, ist in neuerer Zeit besonders von Redtenbacher vertheidigt und ausgebildet worden.

Redtenbacher[1]) schliesst sich einer Anschauung über die Constitution der Materie an, welche im Wesentlichen schon früher von Poisson, Cauchy, Lamé, ja wohl so ziemlich allgemein angenommen war. Er nimmt an, dass die Körper ausser den körperlichen, in den chemisch zusammengesetzten Körpern zu Molekülen vereinigten Atomen auch Aether enthalten, wie wir ja aus den Erscheinungen des Lichtes und der strahlenden Wärme ebenfalls anzunehmen genöthigt waren. Die Aetheratome sind gegen die Körperatome sehr klein, sie sind träge wie alle Materie, sollen aber der Schwere nicht unterworfen sein; zwischen den Aetheratomen sollen nur abstossende Kräfte thätig sein, während die körperlichen Atome die Aetheratome anziehen.

---

1) *Redtenbacher*, Das Dynamidensystem, Grundzüge einer mechanischen Physik. Mannheim 1857.

Der Erfolg dieser zwischen den verschiedenen Atomen thätigen Kräfte wird nun der sein, dass jedes Körperatom den Aether atmosphärenartig um sich verdichtet; denken wir uns z. B. die Atome als Kugeln, so wird der Aether dieselben in Form concentrischer Kugelschalen umhüllen, deren Dichtigkeit mit der Entfernung von dem Atom abnimmt und in einer gewissen, aber immer unendlich kleinen Entfernung verschwindend klein ist, so dass der Zwischenraum zwischen den verschiedenen Atomhüllen ein leerer Raum ist. Ein Atom mit seiner Aetherhülle bezeichnet Redtenbacher als Dynamide.

Es würde zu weit führen, hier noch zu entwickeln, wie sich die verschiedenen Aggregatzustände hiernach ergeben; nur ist zu bemerken, dass im Gleichgewichtszustande der Körper zunächst zwei Fälle möglich sind, entweder ist die Anziehung der Körperatome der Abstossung der Aetherhüllen gleich, oder die letztere ist grösser. Im erstern Falle haben die Körper ein selbständiges Volum, im letztern Falle nicht; letzterem entspricht also der gasförmige Zustand, denn damit die einzelnen Moleküle zusammengehalten werden, bedarf es einer äussern festen Hülle. Halten sich die Anziehungen der Körperatome und die Abstossungen der Aetherhüllen gerade das Gleichgewicht, so sieht man leicht, dass noch die zwei Möglichkeiten vorhanden sind, dass die einzelnen Moleküle, vorausgesetzt, ihr Abstand oder das Volumen der ganzen Masse ändere sich nicht, gegen einander frei verschiebbar sind, und dass das nicht mehr der Fall ist. Ersterem Zustande entsprechen die flüssigen, letzterem die festen Körper.

Die Wärme nun, nimmt Redtenbacher an, und das ist ihm eigenthümlich, besteht in einer oscillirenden und zwar radialen Bewegung der die körperlichen Atome umgebenden Aetherhüllen, d. h. die einzelnen Aetheratome bewegen sich in der Richtung der Radien der Aethersphären hin und her, oder die Aetherhüllen ziehen sich zusammen und dehnen sich aus. Im vollkommenen Ruhezustande sind die Körper absolut kalt, die Temperatur, bei welcher das der Fall ist, ist der absolute Nullpunkt der Temperatur.

Dann ist bei allen Körpern auch der vollkommene Gleichgewichtszustand erreicht, auch die Gasmoleküle stossen sich nicht mehr ab, dieselben haben durchaus keine Spannkraft mehr. Oscilliren die Aetherhüllen, so wächst, wie sich aus mechanischen Principien nachweisen lässt, die Abstossung und zwar um so mehr, je rascher sie oscilliren.

Setzen wir die Expansivkraft eines gegebenen Luftvolumens bei der Temperatur 0^0 gleich 1, so ist sie bei der Temperatur t^0 gleich

$$1 + 0{,}003665 \cdot t.$$

Diejenige Temperatur t, bei welcher dieser Ausdruck gleich 0 ist, muss daher für die Gase der absolute Nullpunkt der Temperatur sein, vorausgesetzt natürlich, dass die Spannung der Luft bei den Temperaturen unter 0^0 genau ebenso abnimmt, als sie bei Temperaturen über 0^0 zunimmt. Dieser Ausdruck wird nun gleich 0, wenn

$$t = -\frac{1}{0{,}003665} = -273^0$$

wird, so dass also der absolute Nullpunkt der Temperatur 273^0 C. unter dem Nullpunkte unserer Thermometerskala liegt. Rechnen wir die Tempe-

ratur anstatt von unserm Nullpunkte von diesem so bestimmten absoluten Nullpunkte, so ist die Spannung eines Gasvolumens von gegebener Dichtigkeit einfach der Temperatur proportional.

Die Temperatur der Körper selbst ist nach Redtenbacher der lebendigen Kraft der bewegten Aethertheilchen proportional. Bezeichnet daher T die Temperatur des Körpers von dem absoluten Nullpunkte der Temperatur an gerechnet, ist m die Masse eines Aetheratoms, v seine Geschwindigkeit, wenn es die Gleichgewichtslage passirt, und a ein constanter Factor, so kann

$$T = a \,.\, mv^2$$

die Temperatur nach Graden der Centesimalskala darstellen. Von dem Nullpunkte der Centesimalskala an gerechnet, wird dieselbe

$$t = a \,.\, m \left\{ v^2 - v_0^2 \right\},$$

worin dann v_0 die Schwingungsgeschwindigkeit des Aethers bei der Temperatur 0^0 oder

$$a \,.\, m \,.\, v_0^2 = 273$$

ist.

Ohne auf eine weitere Durchführung der Redtenbacher'schen Theorie einzugehen, erkennt man schon aus dem Bisherigen, dass dieselbe ziemlich complicirt ist, indem dieselbe ein verwickeltes und einigermassen willkürliches System von Kräften zwischen den Molekülen des Aethers und des Körpers zur Grundlage hat. Ausserdem wird es nach dieser Theorie schwierig, die Erscheinungen der Absorption und Emission, sowie die Wärmeleitung im Gegensatze zur Wärmestrahlung zu verstehen. Denn wie wir sahen hängt die Absorption und Emission der Wärme so wesentlich von der Natur der Körper ab, dass es schwer ist, diese Unterschiede in verschiedenen Schwingungen der Aetherhüllen der wesentlich gleich gebauten Dynamiden anzunehmen; ferner auch, wenn es eben nur der Aether ist, dessen Schwingungen die Wärme des Körpers bedingen, woher rührt dann der grosse Unterschied in der Ausbreitung der Wärme durch Leitung und Strahlung?

Wesentlich einfacher ist die andere Hypothese, dass es eine Bewegung der Moleküle selbst ist, welche wir als Wärme empfinden, welche, wie erwähnt, die meisten ältern Physiker annahmen, und welche in neuerer Zeit von Joule[1]), Krönig[2]) und in besonders gründlicher Weise von Clausius[3]) durchgeführt und begründet worden ist.

Für die Gase zunächst nehmen die genannten Forscher an, wie es

---

1) *Joule*, Philosophical Magazin. Series IV. vol. XIV. p. 211.

2) *Krönig*, Poggend. Ann. Bd. XCIX.

3) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. C. Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie II p. 229 ff. Braunschweig 1867. Von der Theorie von Clausius weicht die ältere Theorie der Gase von *Maxwell* (Philosophical Magazin 4. series vol. XIX und vol. XX) nur wenig ab; eine wesentlich von der von Clausius und seiner ältern verschiedene Theorie der Gase entwickelt Maxwell dagegen Philosophical Magazin 4. series vol. XXXII und ausführlich vol. XXXV. In seiner neuen Theorie nimmt Maxwell an, dass die Gasmoleküle sich gegenseitig abstossen, und dass diese Abstossung der 5. Potenz der Entfernung proportional ist.

schon früher Bernoulli[1]) gethan, dass in ihnen ein eigentlicher Gleichgewichtszustand gar nicht existirt, dass die Moleküle derselben vielmehr immerfort in einer geradlinig fortschreitenden Bewegung seien, bis sie an eine feste Wand stossen und von dieser als vollkommen elastische Körper zurückgestossen werden, oder bis zwei Moleküle gegen einander prallen. Man denke sich, sagt schon Bernoulli, ein cylindrisches senkrecht stehendes Gefäss und darin einen beweglichen Stempel, auf welchem ein Gewicht liegt. Die Höhlung möge äusserst kleine Körperchen enthalten, welche sich mit grösster Geschwindigkeit nach allen Richtungen hin bewegen; dann würden diese Körperchen, welche gegen den Stempel anprallen und ihn tragen, eine elastische Flüssigkeit darstellen.

Um die Möglichkeit einer solchen stetig fortdauernden Bewegung zu veranschaulichen, stellt sich Krönig einen Kasten vor, in welchem eine Anzahl absolut elastischer Kugeln sich befinden, deren Volumen indessen gegen dasjenige des ganzen im Kasten befindlichen Raumes sehr klein ist. Wenn man diesen Kasten lebhaft auf und ab und hin und her schüttelt, so erhalten die Kugeln eine Bewegung, wie sie für die Gasatome angenommen ist, und da diese Kugeln sowie die Wände des Kastens als absolut elastisch vorausgesetzt sind, so dauert die Bewegung ohne Ende fort.

Ausser dieser geradlinig fortschreitenden Bewegung müssen nun nach Clausius die Moleküle zunächst noch eine rotirende Bewegung haben, die sich schon deshalb als nothwendig ergibt, weil im Allgemeinen bei dem Aufeinanderprallen zweier Moleküle der Stoss nicht immer ein centraler sein wird; der schiefe Stoss bringt aber eine Rotation der Moleküle um eine in ihnen liegende Axe hervor. Dadurch ist bei den zusammengesetzten Molekülen wenigstens sofort auch die Wahrscheinlichkeit oscillirender Bewegungen der Moleküle gegeben; zugleich ist es nicht ausgeschlossen, dass das ponderable Atom von einer Aetherhülle umgeben ist, welche ebenfalls an den Schwingungen theilnimmt. Die rotirende und oscillirende Bewegung der Moleküle nennt Clausius im Gegensatze zu der fortschreitenden Bewegung der Moleküle die Bewegungen der Bestandtheile, und er weist nach, dass bei einem bestimmten Gase die lebendigen Kräfte beider Bewegungen stets in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen müssen. Es ergibt sich das unmittelbar aus der Ueberlegung, dass in einem unendlich viele Moleküle enthaltenden Raum in jedem Zeitelemente alle überhaupt möglichen Arten von Stössen der Moleküle stattfinden werden; da nun die Bewegung der Bestandtheile nur von der Art und Weise, wie die Moleküle an einander prallen, abhängig ist, so wird sie in jedem Zeitelement in derselben Weise erzeugt; es muss sich daher die gesammte Bewegung in einem stationären Zustande befinden, in welchem die lebendigen Kräfte beider Bewegungen in einem bestimmten für immer gleichbleibenden Verhältnisse zu einander stehen.

Das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz sind unmittelbar Folgen dieser Hypothese. Der Druck des Gases gegen eine feste Wand hat seinen Grund in den Stössen der Moleküle gegen dieselbe.

---

1) *Bernoulli* in seiner Hydrodynamik, sectio decima, aus dem Jahre 1738. Poggend. Ann. Bd. CVII.

In einer dem Gewichte nach gegebenen Gasmasse ist eine bestimmte Zahl Moleküle vorhanden; je grösser nun das Volumen dieser Gasmasse ist, um so seltener wird jedes Molekül gegen die festen Wände prallen, die in gleichen Zeiten gegen die festen Wände stossende Anzahl von Molekülen wird sich daher umgekehrt verhalten wie das Volumen der Gasmasse. Da nun unter sonst gleichen Umständen die Spannung des Gases der Anzahl der stossenden Moleküle proportional sein muss, so folgt, dass die Spannung des Gases dem Volumen der gegebenen Gasmenge umgekehrt proportional sein muss, wie es das Mariotte'sche Gesetz verlangt.

Bei gleichem Volumen wird nun aber die Kraft jedes Stosses der lebendigen Kraft des bewegten Moleküles proportional sein müssen. Da nun nach dem Ausdehnungsgesetze der Gase durch die Wärme die Expansivkraft eines Gases der vom absoluten Nullpunkte der Temperatur an gerechneten Temperatur des Gases proportional ist, so folgt, dass die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional ist; und da ferner die lebendige Kraft der verschiedenen im Gase vorhandenen Bewegungen in einem constanten Verhältnisse zu einander steht, so folgt, dass diejenige der fortschreitenden Bewegung ein bestimmter Bruchtheil der ganzen Bewegung ist, und somit, dass die absolute Temperatur des Gases auch der lebendigen Kraft der gesammten Bewegung proportional ist.

Letztere beiden Schlüsse beweist Clausius in aller Strenge folgendermaassen. Wir denken uns ein grosses flaches Gefäss mit parallelen Wänden, und der einfachen Betrachtung wegen die Wände so nahe, dass die Dimensionen der Seitenwände gegenüber den übrigen Dimensionen des Gefässes verschwindend klein sind. In dem Falle können wir annehmen, dass die Moleküle so lange geradlinig fortfliegen, bis sie entweder gegen eine der beiden Wände oder gegen ein anderes Molekül stossen.

Setzen wir nun ein vollkommenes Gas voraus, das heisst ein solches, in welchem die Moleküle bei ihren gegenseitigen Stössen sich verhalten wie vollkommen elastische Körper, so dass sie also bei dem centralen Stosse einfach ihre Geschwindigkeiten austauschen, so werden die Moleküle gerade so oft und ganz in derselben Weise die festen Wände treffen, wie wenn sie direkt ohne sich zu berühren von Wand zu Wand flögen. Bei Berechnung der Stosszahl können wir daher diese vereinfachende Voraussetzung machen.

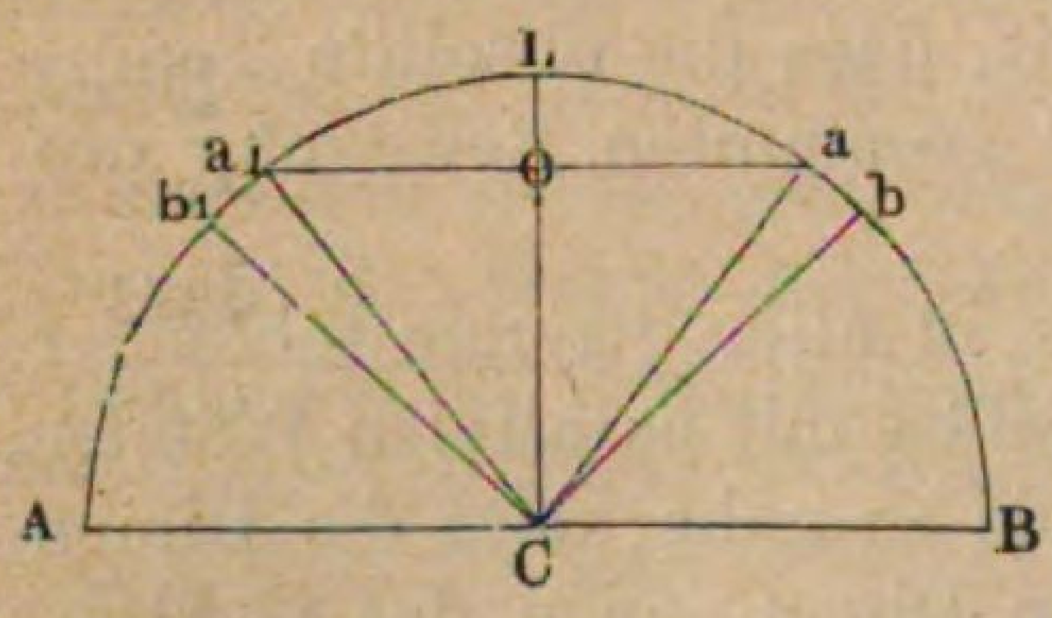
Bezeichnen wir nun mit u die Geschwindigkeit der Moleküle, und treffe ein Molekül unter dem Einfallswinkel ϑ gegen die Wand, so können wir annehmen, dass dasselbe unter demselben Winkel ϑ von der Wand zurückgeworfen wird. In Wirklichkeit braucht das wegen der rotirenden Bewegung der Moleküle zwar nicht der Fall zu sein, indess wird man bei der vorausgesetzten unendlich grossen Zahl von Molekülen, welche in allen möglichen Richtungen gegen die Wand fliegen, annehmen dürfen, dass ebenso viel Moleküle in jedem Momente unter dem Winkel ϑ die Wand verlassen, als unter diesem Winkel auftreffen. Dann ist aber der Effect genau derselbe, als wenn jedes Molekül unter dem dem Einfallswinkel ϑ gleichen Reflexionswinkel zurückgeworfen würde. Unter dieser Voraussetzung legt dann das Molekül zwischen den beiden Wänden, wenn wir deren Abstand mit h bezeichnen, stets den Weg $\frac{h}{\cos\vartheta}$ zurück. Der zwischen

zwei dieselbe Wand treffenden Stössen von dem Molekül zurückzulegende Weg ist dann $\frac{2h}{\cos\vartheta}$, und daraus ergibt sich für die in der Zeiteinheit der Wand von dem Molekül ertheilten Stösse der Ausdruck

$$\frac{u \,.\, \cos\vartheta}{2h}.$$

Bei der vorausgesetzten unendlich grossen Anzahl von in allen möglichen Richtungen gegen die Wand fliegenden Molekülen wird nun jede Bewegungsrichtung oder jeder Einfallswinkel ϑ zwischen 0^0 und 90^0 gleich oft vertreten sein. Daraus ergibt sich dann, dass die Anzahl der Moleküle, deren Bewegungsrichtung mit der Normale einen Winkel bilden, der zwischen ϑ und dem davon unendlich wenig verschiedenen Werthe $\vartheta + d\vartheta$ liegt, sich zur gesammten Anzahl der Moleküle verhalten muss wie der Flächeninhalt einer Kugelzone, deren Grenzkreise den Winkeln ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen, zu dem Flächeninhalt der Halbkugel. Denn stellt AB (Fig. 57) einen Durchschnitt durch die Wand, CL die Normale und ALB den Durchschnitt der mit dem Radius 1 beschriebenen Halbkugel dar, in welchem Ca mit CL den Winkel ϑ, Cb den Winkel $\vartheta + d\vartheta$ bildet, so erhalten wir alle Richtungen ϑ in dem Kegelmantel, den Ca beschreibt, wenn wir den Durchschnitt ALB um CL als Axe gedreht denken oder alle Richtungen zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ in der Kugelzone, welche ab beschreibt, während sämmtliche überhaupt mögliche Richtungen durch die ganze Halbkugel gegeben sind. Die Grösse der Zone ab ist nun, wenn wir $d\vartheta$ als unendlich klein annehmen, gleich $2\pi \,.\, ao \,.\, d\vartheta$ oder gleich $2\pi \,.\, \sin\vartheta \,.\, d\vartheta$, während die Fläche der Halbkugel gleich 2π ist. Nennen wir deshalb ν die Anzahl der die Wand in den zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Richtungen treffenden Moleküle, n die überhaupt vorhandenen Moleküle, so ist

Fig. 57.



$$\nu : n = 2\pi \sin\vartheta \,.\, d\vartheta : 2\pi$$

$$\nu = n \,.\, \sin\vartheta \,.\, d\vartheta$$

und daraus erhalten wir die Anzahl der die Wand überhaupt in dieser Richtung treffenden Stösse, indem wir die Anzahl der Moleküle mit derjenigen der Stösse jedes einzelnen Moleküles multipliciren, also gleich

$$\frac{u \,.\, \cos\vartheta}{2h} \cdot n \sin\vartheta \,.\, d\vartheta.$$

Durch den Stoss wird nun die senkrecht gegen die Wand gerichtete Componente der Geschwindigkeit in die entgegengesetzte verwandelt; die zur Wand senkrechte Componente für die betrachteten Moleküle ist $u \,.\, \cos\vartheta$; indem diese in die entgegengesetzte verwandelt wird, ist es dasselbe, als wenn den Molekülen in der von der Wand fortgewandten Richtung die Geschwindigkeit $2\,u \,.\, \cos\vartheta$ ertheilt würde. Nennen wir nun die Masse jedes einzelnen Moleküles m, so ist die dieser Geschwindigkeit entsprechende Bewegungsgrösse $m \,.\, 2u \cos\vartheta$. Die gesammte Bewegungsgrösse, welche

die zwischen ϑ und $d\vartheta$ gegen die Wand fliegenden Moleküle in der Zeiteinheit in Folge des Stosses von der Wand fort erhalten, ist nun gleich dem Produkt aus der jedem einzelnen Stoss entsprechenden Bewegungsgrösse und der Anzahl der Stösse, oder

$$2\,mu\cos\vartheta\cdot\frac{u\cos\vartheta}{2h}\cdot n\sin\vartheta\,d\vartheta=\frac{nm\,u^2}{h}\cos^2\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta.$$

Um nun die Bewegungsgrösse zu berechnen, welche alle in der Zeiteinheit überhaupt gegen die Wand fliegenden Moleküle in Folge des Stosses von der Wand fort erhalten, haben wir nur für jeden Winkel ϑ zwischen 0^0 und 90^0 obigen Ausdruck zu bilden und alle diese Ausdrücke zu summiren, also die Summe

$$\frac{nmu^2}{h}\cdot\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta$$

zu bilden. Der Ausdruck unter dem Summenzeichen ist nun, wie man leicht findet, mit Beachtung dass $d\vartheta^2$ gegen $d\vartheta$ selbst unendlich klein sind,

$$-\,{}^1\!/_3\,\{\cos^3(\vartheta+d\vartheta)-\cos^3\vartheta\}$$

und demnach die Summe

$$-\,{}^1\!/_3\left\{\cos^3\frac{\pi}{2}-\cos^3 0\right\}={}^1\!/_3.$$

Die den gesammten die Wand treffenden Molekülen in der Zeiteinheit durch den Stoss ertheilte Bewegungsgrösse ist demnach

$${}^1\!/_3\,\frac{nmu^2}{h}$$

Denken wir uns nun die Wand vollkommen frei beweglich, so muss, damit sie durch die Stösse der Moleküle nicht zurückgetrieben wird, von der andern Seite eine Gegenkraft vorhanden sein, und zwar kann man sich wegen der grossen Anzahl der Stösse und der Schwäche jedes einzelnen die entgegenwirkende Kraft als eine stetige denken. Die Grösse dieser Kraft ist dann dadurch bestimmt, dass sie in der Zeiteinheit den gegen die Wand prallenden Molekülen dieselbe Bewegungsgrösse ertheilen muss. Nennen wir nun die Grösse der Wandfläche F, den auf die Einheit der Fläche wirkenden Druck p, so muss dazu nach §. 14 des ersten Bandes (Gleichung I)

$$p\,.\,F=\frac{nmu^2}{3h}$$

oder

$$p=\frac{nmu^2}{3F\,.\,h}$$

sein. Das Produkt Fh ist nun das Volumen des betrachteten Gefässes, somit ist, wenn dasselbe mit v bezeichnet wird,

$$p=\frac{nmu^2}{3\,.\,v}$$

oder der von einer gegebenen Gasmasse auf die Wände des Gefässes ausgeübte Druck ist dem Volumen des Gases umgekehrt proportional, wie es das Mariotte'sche Gesetz angibt.

Wie wir früher sahen, ist das Mariotte'sche Gesetz nur angenähert bei den verschiedenen Gasen erfüllt, es gilt strenge nur für ein ideelles Gas; für dieses gilt aber auch nur die obige Entwicklung, da wir voraussetzen, dass die Bewegung der Moleküle sich gegenseitig gar nicht störe, dass sie bei dem Aneinanderprallen mit centralem Stosse einfach ihre Geschwindigkeit austauschen. Damit ist die Voraussetzung gemacht, dass die Bewegung der Moleküle durch die gegenseitigen Molekularkräfte gar nicht gestört werde, oder dass der Radius der Wirkungssphäre jedes Moleküls gegen die von den Molekülen überhaupt durchlaufenen Bahnen unendlich klein sei, und dass die Molekularkräfte überhaupt vernachlässigt werden können. Die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetz beweisen, dass das nicht in aller Strenge der Fall ist, dass vielmehr die Gasmoleküle in geringem Maasse anziehend auf einander wirken.

Schreiben wir den soeben abgeleiteten Ausdruck

$$\tfrac{3}{2} p v = \frac{n m u^2}{2},$$

so bedeutet die rechte Seite der Gleichung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle. Nach dem Mariotte'schen Gesetze ist nun für eine constante Temperatur

$$p v = p_0 v_0$$

und steigt die Temperatur um t_0

$$p v = p_0 v_0 \,.\, (1 + \alpha t)$$

$$p v = \alpha \,.\, p_0 v_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t\right).$$

Bezeichnen wir nun auch hier wieder die von $-\frac{1}{\alpha} = -\frac{1}{0{,}00366}$, da wir für die vollkommnen Gase dem Ausdehnungscoefficienten jenen Werth beilegen müssen, dem er sich für die Gase bei abnehmender Dichtigkeit annähert, also von -273 an gerechnete Temperatur als absolute Temperatur und nennen sie T, so ist

$$\tfrac{3}{2} p v = \tfrac{3}{2} \alpha p_0 v_0 \,.\, T = \text{const.}\, T,$$

somit auch

$$\frac{n m u^2}{2} = \text{const.}\, T$$

oder die absolute Temperatur ist der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung und damit der ganzen Bewegung der Moleküle proportional.

Die oben abgeleitete Gleichung

$$3 \,.\, p v = n m u^2$$

gestattet uns sogar, die Geschwindigkeit u der Gasmoleküle ihrem absoluten Werthe nach zu berechnen. Das Produkt nm ist die Masse des in dem Gefässe eingeschlossenen Gases, somit, wenn wir das Gewicht des Gases mit q bezeichnen,

$$n m = \frac{q}{g},$$

wenn g die Beschleunigung bei dem freien Fall bedeutet. Damit ist

$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot g \cdot p \cdot v}{q}}.$$

Nehmen wir nun an, das Gas stehe unter dem Drucke einer Atmosphäre, so ist der Druck auf ein Quadratmeter gleich 10333 Kilogramm. Bei der Temperatur 0^0 ist das Gewicht von 1 Liter Luft dann 1,293 Gramm. Demnach ist $\frac{v}{q}$ für Luft von 0^0 gleich 0,7733, und für irgend ein anderes Gas, dessen Dichtigkeit auf Luft bezogen gleich δ ist, $\frac{0{,}7733}{\delta}$. Für irgend eine andere Temperatur t wird dann

$$\frac{v}{q} = \frac{0{,}7733}{\delta}(1 + \alpha t) = \frac{0{,}7733}{273 \, . \, \delta} \cdot T$$

und damit wird die Geschwindigkeit der Moleküle in Metern

$$u = \sqrt{3 \cdot 9{,}80896 \cdot 10333 \cdot 0{,}7733 \cdot \frac{T}{273 \, . \, \delta}}$$

$$u = 485^{\mathrm{m}} \cdot \sqrt{\frac{T}{273 \, . \, \delta}}$$

oder die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ist der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit der Gase umgekehrt proportional. Für die verschiedenen Gase erhalten wir daraus für die Temperatur 0^0 oder $T = 273$ folgende Werthe der Geschwindigkeit der Moleküle

Luft	$\delta = 1$	$u = 485^{\mathrm{m}}$
Sauerstoff	$\delta = 1{,}1056$	$u = 461^{\mathrm{m}}$
Stickstoff	$\delta = 0{,}9713$	$u = 492^{\mathrm{m}}$
Wasserstoff	$\delta = 0{,}0692$	$u = 1844^{\mathrm{m}}$ [1]).

Der innere Zustand der Gase lässt sich hiernach ziemlich vollständig und detaillirt auf Grund der Auffassung der Wärme als einer Bewegung übersehen; sehr viel weniger ist das bei den beiden andern Aggregatzuständen der Fall. Clausius hat deshalb für diese die Hypothese über die Art der Bewegung nicht viel weiter ausgeführt, als es schon von ältern Physikern geschehen war.

Auch im Innern der festen und flüssigen Körper finden, sobald man die Molekularbewegung als das Wesen der Wärme ansieht, stets Bewegungen der Moleküle statt, und der lebendigen Kraft dieser Bewegung ist die Temperatur proportional.

Im festen Körper ist die Bewegung der Art, dass sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde

1) Etwas andere Werthe für die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle erhalten *Maxwell* (Philos. Magazin 4. series vol. XIX) und *O. E. Meyer* (De gasorum Theoria. Dissertatio inauguralis. Breslau 1866), indem sie nicht wie *Clausius* für die verschiedenen Geschwindigkeiten der Moleküle einen mittlern Werth einsetzen, sondern für die Geschwindigkeiten alle Werthe von 0 bis ∞ annehmen und dann die Vertheilung der Geschwindigkeiten auf die Moleküle berechnen.

Kräfte einwirken, jemals ganz zu verlassen. Die Bewegung ist daher im Allgemeinen eine vibrirende, kann jedoch sehr complicirt sein, indem die Moleküle in ihren Bestandtheilen und auch als solche schwingen können. Letztere Schwingungen können hin- und hergehende und drehende um den Schwerpunkt des Moleküls sein.

Im flüssigen Zustande haben die Moleküle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr, sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen und der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinandertreibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zur gegenseitigen Anziehung der Moleküle nicht stark genug, um die Moleküle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molekül an bestimmten Nachbarmolekülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter der Mitwirkung von Kräften, welche es von andern Molekülen erfährt, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolekülen. Es findet also in den Flüssigkeiten eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Moleküle statt, jedoch so, dass die Moleküle dadurch nicht auseinandergetrieben werden, sondern sich auch ohne äussern Druck in einem gewissen Volumen halten.

Den Unterschied in der Bewegung der Gasmoleküle einerseits und jener der Moleküle der festen und flüssigen Körper andererseits können wir daher kurz dahin definiren, dass die erstere durch die gegenseitige Einwirkung der Moleküle gar nicht bedingt ist, dass die Moleküle der Gase den einfachen Bewegungsgesetzen folgen, wie geworfene elastische Körper, während die Bewegung der Moleküle in den festen und flüssigen Körpern wesentlich von den zwischen den Molekülen thätigen Kräften bedingt ist, welche jedem Moleküle eine bestimmte Gleichgewichtslage oder wenigstens einen bestimmten Abstand von den Nachbarmolekülen geben.

§. 38.

Mittlere Wegelänge der Moleküle. Gegen die im vorigen Paragraphen dargelegte von Clausius ausgeführte Theorie der Gase sind besonders zwei Einwendungen erhoben worden. Die erste von Buys Ballot[1]) gründet sich auf die bekannte Erscheinung, dass zwei Gase nur langsam in einander diffundiren, dass z. B. Kohlensäure in einem offenen Gefäss sich längere Zeit halten kann, ohne sich mit der darüber befindlichen Luft zu mischen, oder dass man in einem geschlossenen Raum eines Zimmers an einer Stelle ein stark riechendes Gas entwickeln könne, und dass dann ein ziemlicher Zeitraum vergehe, ehe man an andern Stellen desselben Raumes die Gase wahrnehme. Bei der grossen aus der Theorie von Clausius folgenden Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Gasmoleküle hält Buys Ballot eine so langsame Mischung nicht für möglich, sondern meint, dass die Mischung zweier Gase fast momentan erfolgen müsse.

Dem gegenüber hat dann Clausius gezeigt[2]), dass aus seiner Theorie

1) *Buys Ballot*, Poggend. Ann. Bd. CIII. p. 250.
2) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. CV. Abhandl. zur mechan. Wärmetheorie II. p. 260.

nur folge, dass die Gasmoleküle eine grosse Geschwindigkeit besitzen, keineswegs aber, dass dieselben nun auch grosse Strecken ohne in ihrer Bewegung gestört zu werden oder an andere Moleküle anzuprallen zurücklegen. Im Gegentheil, jedes Molekül wird schon nach Zurücklegung eines kurzen Weges an ein anderes ihm entgegen kommendes Molekül stossen und bei centralem Stoss mit ihm seine Geschwindigkeit austauschen und wieder zurückkehren, oder bei schiefem Stosse nach irgend einer seitlichen Richtung abgelenkt werden. Um dieses nachzuweisen, sucht Clausius die mittlern Wegelängen der Moleküle zu bestimmen. Damit die Moleküle gegenseitig eine Stosswirkung auf einander ausüben, müssen ihre Schwerpunkte sich bis auf eine sehr kleine Entfernung nähern; diese Entfernung ist durch die Oberfläche einer Kugel gegeben, deren Radius Clausius den Radius der Wirkungssphäre nennt. Tritt der Schwerpunkt eines Moleküls in diese um den Schwerpunkt eines andern Moleküls gelegte Kugel hinein, so wird es nach den Stossgesetzen abgestossen. Es kann auch schon in grössern Abständen eine Einwirkung der Moleküle auf einander stattfinden, die wahrscheinlich eine anziehende ist, indess wird dann unserer Voraussetzung nach nur eine kleine Aenderung in der Bewegungsrichtung und etwa der Geschwindigkeit eintreten. Die dadurch etwa eintretenden Verkürzungen der frei zurückgelegten Wege lassen wir ausser Acht.

Zur Bestimmung der mittlern Wegelängen untersuchen wir zunächst, wie gross die Wahrscheinlichkeit sei, dass ein Molekül die Strecke x zurücklege, ohne dass sein Schwerpunkt in die Wirkungssphäre eines andern Moleküls kommt. Wir denken uns zu dem Ende einen mit Molekülen ganz stetig angefüllten Raum, so dass also überall in dem gleichen Rauminhalt auch die gleiche Zahl Moleküle sich befindet. Wir wollen uns der Einfachheit wegen alle Moleküle ruhend denken. Nun werde in diesen Raum ein Molekül hineingeworfen. Nennen wir dann die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Molekül eine Schicht von der Dicke 1 durchlaufe ohne anzustossen a, worin a ein echter Bruch ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass es eine Schicht von der Dicke 2 durchlaufe ohne anzustossen $a \,.\, a$, dass es eine Schicht von der Dicke 3 durchlaufe $a \,.\, a \,.\, a = a^3$, somit dass es eine Schicht von der Dicke x durchlaufe a^x. Setzen wir nun $a = e^{-\alpha}$, so können wir diese Wahrscheinlichkeit schreiben

$$W = e^{-\alpha x},$$

worin die Grösse α zu bestimmen ist.

Um das thuen zu können, denken wir uns eine von zwei parallelen Flächen begrenzte Schicht von einer so geringen Dicke δ, dass wir für sie setzen können

$$e^{-\alpha\delta} = 1 - \alpha\delta$$

und bestimmen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Molekül diese Schicht ohne anzustossen durchlaufe. Sei nun in der Einheit des Raumes der Schicht die Anzahl der vorhandenen Moleküle gleich n, so ist die Anzahl der in demjenigen Theile des Raumes der Schicht, welcher durch die Flächeneinheit der Begrenzungsflächen begrenzt ist, dessen Grösse also durch $\delta \,.\, 1$ gegeben ist, vorhandenen Moleküle gleich $n \,.\, \delta$. Die Wahr-

scheinlichkeit, dass das Molekül diese Schicht ohne anzustossen durchlaufe, ist nun gerade so gross, als die, dass das Molekül durch die Grenzebene der Schicht hindurchtritt, wenn wir uns sämmtliche Moleküle in die Grenzebene versetzt denken, wenn also die Flächeneinheit der Grenzfläche $n \, . \, \delta$ Moleküle, respective deren Schwerpunkte enthält. Die Grenzfläche schneidet dann die Wirkungssphäre jedes Moleküls in einem grössten Kreise, dessen Fläche, wenn wir den Radius der Wirkungssphäre mit ϱ bezeichnen, gleich $\varrho^2 \pi$ ist. In Folge dessen ist von der Flächeneinheit der Grenzfläche das Stück $\varrho^2 \pi \, . \, n \, . \, \delta$ von den Wirkungssphären der Moleküle bedeckt, während der Theil $1 - \varrho^2 \pi n \delta$ von denselben frei ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül jetzt die Grenzfläche frei passire, ist dann gleich dem Quotienten aus der Grösse der freien Fläche und der ganzen Fläche oder gleich

$$\frac{1 - \varrho^2 \pi n \delta}{1}.$$

Somit erhalten wir

$$W_\delta = e^{-\alpha\delta} = 1 - \alpha\delta = 1 - \varrho^2 \pi n \delta$$

$$\alpha = \varrho^2 \pi n$$

und damit wird die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül eine Schicht von der Dicke x ohne anzustossen durchlaufe,

$$W = e^{-\varrho^2 \pi n x}.$$

Denken wir uns nun anstatt eines Moleküles N Moleküle in den bisher betrachteten Raum geworfen, so ist für jedes einzelne Molekül die Wahrscheinlichkeit die Schicht x ohne Anstoss zu durchlaufen durch den Werth von W gegeben; die Anzahl von Molekülen, welche die Schicht durchsetzt, ist dann

$$N \, . \, e^{-\varrho^2 \pi n x},$$

wie sich unmittelbar aus dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit ergibt.

Um nun die mittlern Wegelängen der Moleküle zu erhalten, denken wir uns den ganzen Raum durch Ebenen, welche den Grenzflächen parallel sind, in unendlich dünne Schichten dx getheilt. Eine Anzahl Moleküle wird dann schon in der ersten Schicht festgehalten; diese haben somit den Weg dx zurückgelegt, eine Anzahl in der zweiten, diese haben den Weg $2dx$ zurückgelegt und so fort. Der mittlere Weg der Moleküle ist nun jene Strecke, mit welcher wir die Gesammtzahl der Moleküle multipliciren müssen, um den wirklich von allen Molekülen zurückgelegten Weg zu erhalten. Die von allen Molekülen zusammen durchlaufenen Wege finden wir nun, wenn wir die Anzahl der Moleküle, welche den Weg dx zurückgelegt, mit dx, jene, welche $2 \, . \, dx$ zurückgelegt, mit $2dx$ u. s. f. jede Zahl von Molekülen, welche in einer bestimmten Schicht aufgefangen werden, mit den von ihnen zurückgelegten Wegen multipliciren und dann alle diese Produkte summiren. Dividiren wir dann diese Summe durch die Gesammtzahl N der Moleküle, so gibt uns der Quotient die mittlere Wegelänge.

Wie wir nun sahen, ist die Zahl der Moleküle, welche durch die Dicke x ungehindert durchgegangen sind,

$$Ne^{-\varrho^2 \pi n x}.$$

Die durch eine Schicht von der Dicke $x + dx$ hindurchdringende Anzahl von Molekülen ist somit

$$Ne^{-\varrho^2 \pi n (x + dx)},$$

die in der Schicht von der Dicke dx festgehaltene Anzahl von Molekülen ist die Differenz der eintretenden und austretenden, somit

$$Ne^{-\varrho^2 \pi n x} - Ne^{-\varrho^2 \pi n (x + dx)} = Ne^{-\varrho^2 \pi n x}\left(1 - e^{-\varrho^2 \pi n dx}\right).$$

Da wir nun dx als unendlich klein voraussetzen, können wir schreiben

$$e^{-\varrho^2 \pi n dx} = 1 - \varrho^2 \pi n dx$$

und damit wird die Zahl der in dieser Schicht aufgehaltenen Moleküle

$$Ne^{-\varrho^2 \pi n x} . \varrho^2 \pi n dx.$$

Der von jedem dieser Moleküle zurückgelegte Weg ist $x + dx$, wofür wir auch, da dx unendlich klein sein soll, ohne merklichen Fehler setzen können x; der von jener Anzahl von Molekülen zurückgelegte Gesammtweg ist somit

$$x . N . e^{-\varrho^2 \pi n x} \varrho^2 \pi n dx.$$

Indem wir nun in diesem Ausdrucke x nach und nach alle Werthe zwischen 0 und ∞ annehmen lassen und die Summe aller der Werthe dieses Ausdruckes bilden, welche er für die verschiedenen Werthe von x annimmt, erhalten wir in dieser Summe den von allen Molekülen zusammen zurückgelegten Weg, den wir durch die Gesammtzahl der Moleküle dividiren müssen, um die mittlern Wegelängen zu erhalten. Diese Summe bestimmt die Integralrechnung zu

$$\frac{N}{\varrho^2 \pi n}.$$

Somit ist die mittlere Wegelänge l

$$l = \frac{1}{\varrho^2 \pi . n}$$

oder das Verhältniss der mittlern Wegelängen zum Radius der Wirkungssphären

$$\frac{l}{\varrho} = \frac{1}{\varrho^3 \pi n}.$$

Würde nun etwa der tausendste Theil eines mit Gas angefüllten Raums wirklich von den Wirkungssphären der Moleküle eingenommen, so wäre

$$\frac{4}{3} \varrho^3 \pi n = \frac{1}{1000}$$

$$l = 1333 \varrho,$$

also die mittlere Wegelänge gleich dem 1333fachen des Radius der Wirkungs-

sphäre, also, da ϱ eine für uns unmessbar kleine Grösse ist, jedenfalls sehr klein.

Wir haben bei diesen Entwicklungen die Voraussetzung gemacht, dass N Moleküle in einen Raum geworfen würden, in welchem alle übrigen in Ruhe sind. Bei den Gasen ist das nicht der Fall, im Gegentheil, dort sind alle Moleküle in derselben für die geworfenen angenommenen Bewegung. Man sieht leicht, dass in dem Falle der Werth von l noch kleiner sein muss, und Clausius weist nach[1]), dass die mittlere Wegelänge dann nur $^3/_4$ der oben gefundenen ist; er vergleicht zu dem Ende die Wahrscheinlichkeit, dass ein zwischen ruhenden sich bewegendes Molekül in einer bestimmten sehr kleinen Zeit an ein anderes stösst, mit derjenigen des Stosses, wenn sich alle Moleküle bewegen. In demselben Maasse, in dem die letztere Wahrscheinlichkeit grösser ist, ist die mittlere Wegelänge kleiner.

Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül in der sehr kleinen Zeit τ an ein anderes stösst, wenn es sich mit der Geschwindigkeit u zwischen ruhenden Molekülen bewegt, welche jedenfalls der Zeit τ proportional ist, mit $a\tau$, so ist der Coefficient a einfach der Geschwindigkeit u proportional zu setzen, denn je rascher das Molekül sich bewegt, um so rascher wird es ein anderes erreichen; ausserdem wird die Wahrscheinlichkeit abhängen von der Anzahl der vorhandenen Moleküle nnd der Grösse ihrer Wirkungssphäre. Ist deshalb α ein von den letzteren Umständen abhängiger Coefficient, so können wir setzen

$$a = \alpha u.$$

Sind nun ausser dem betrachteten alle Moleküle in Bewegung, so ist, wenn wir zunächst die Bewegung aller Moleküle ausser dem betrachteten als gleichgerichtet annehmen, an Stelle der Geschwindigkeit u dieses Moleküles die relative Geschwindigkeit desselben gegenüber derjenigen der andern Moleküle zu setzen. Bewegen sich die Moleküle mit der Geschwindigkeit v etwa in derselben Richtung, so entfernt sich das in der Bahn des betrachteten liegende Molekül, während letzteres den Weg u zurücklegt, um die Strecke v; die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül in der Zeit τ gestossen wird, ist also dieselbe, als wenn alle Moleküle in Ruhe wären, aber das betrachtete die Geschwindigkeit $u - v$ hätte, es ist somit in dem Falle $a = \alpha\,(u - v)$. Ebenso wie bei gleichgerichteter Geschwindigkeit haben wir auch, wenn die Geschwindigkeit v eine andere Richtung hat, die relative Geschwindigkeit des betrachteten Moleküls zu bestimmen, das heisst also jene Geschwindigkeit, mit welcher es sich zwischen den als ruhend gedachten andern Molekülen bewegen müsste, um gegen dieselben die gleiche Bewegung zu erhalten, welche durch die gleichzeitige Bewegung aller Moleküle bewirkt wird. Bildet die Geschwindigkeit v mit derjenigen u den Winkel φ, so erhalten wir nach dem Satze von dem Parallelogramm der Bewegungen diese relative Geschwindigkeit

$$r = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos\varphi}$$

oder, wenn wir voraussetzen, die Geschwindigkeit v sei gleich derjenigen u,

1) *Clausius*, Philosophical Magazin series IV. vol. XIX. Abhandlung zur mechan. Wärmetheorie II. p. 265.

so dass alle Moleküle dieselbe absolute Geschwindigkeit haben, wie das betrachtete,

$$r = u \cdot \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos\varphi}$$

Die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses ist dann

$$b\tau = \alpha r\tau.$$

Haben die Moleküle nicht alle die gleiche Richtung der Bewegung, welche mit der des betrachteten den Winkel φ bildet, sondern haben deren Bewegungen alle möglichen Richtungen, so dass für jedes Molekül jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist, so ist die relative Geschwindigkeit des betrachteten Moleküls gegen jedes der andern Moleküle eine andere. Nehmen wir nun aber aus allen diesen relativen Geschwindigkeiten das arithmetische Mittel, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass das betrachtete Molekül mit einem andern zusammenstösst, dieselbe, als wenn dasselbe diese mittlere Geschwindigkeit besässe, alle übrigen Moleküle aber in Ruhe wären. Bezeichnen wir diese mittlere Geschwindigkeit mit $\bar{r}$, so ist die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses in der Zeit τ

$$c\tau = \alpha \bar{r} \tau.$$

Um nun diese mittlere relative Geschwindigkeit zu erhalten, haben wir dieselbe Betrachtung anzustellen, welche wir im vorigen Paragraphen anstellten, um die Bewegungsgrösse der gegen eine Wand stossenden Moleküle zu berechnen. Die Anzahl der Moleküle, deren Bewegungsrichtung mit derjenigen des betrachteten Winkel bilden, welche zwischen φ und dem davon unendlich wenig verschiedenen $\varphi + d\varphi$ liegen, verhält sich zu der Gesammtzahl der vorhandenen Moleküle, wie der Flächeninhalt einer Kugelzone, deren Grenzkreise den Winkeln φ und $\varphi + d\varphi$ entsprechen, zu dem Flächeninhalt der ganzen Kugel.

Ist die Gesammtzahl der Moleküle n, jener, welche die zwischen φ und $d\varphi$ liegende Richtung haben ν, so ist demnach

$$\nu : n = 2\pi \sin\varphi d\varphi : 4\pi$$

$$\nu = \tfrac{1}{2} n \sin\varphi d\varphi.$$

Um nun die mittlere Geschwindigkeit $\bar{r}$ zu erhalten, haben wir die Summe aller möglichen mittleren Geschwindigkeiten, und zwar jeder einzelnen so oft, als Moleküle mit ihr begabt sind, zu bilden und die erhaltene Gesammtsumme durch die Gesammtanzahl der Moleküle zu dividiren; wir haben somit die Summe aller Produkte $\nu \cdot r$ zu bilden und diese Summe durch n zu dividiren. Wir thuen das, indem wir in den für ν und für r gebildeten Ausdrücken für φ nach und nach alle Werthe zwischen 0 und π einsetzen, alle die daraus sich ergebenden Werthe von νr summiren, und die so gefundene Summe durch n dividiren. Damit wird, wenn wir auch jetzt unserer Theorie entsprechend für alle Moleküle die gleiche absolute Geschwindigkeit u voraussetzen,

$$\bar{r} = \frac{1}{n} \int_0^\pi \tfrac{1}{2} n \sin\varphi \, d\varphi \cdot u \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{1 - \cos\varphi}$$

oder da $\frac{1}{2} nu \sqrt{2}$ ein für alle Glieder der Summe gemeinschaftlicher Factor ist,

$$\bar{r} = \tfrac{1}{2} u \sqrt{2} \int_0^{\pi} \sqrt{1 - \cos\varphi}\, \sin\varphi d\varphi$$

oder auch, da

$$\sqrt{1 - \cos\varphi} = \sqrt{2} \,.\, \sin\frac{\varphi}{2},$$

$$\bar{r} = u \int_0^{\pi} \sin\frac{\varphi}{2} \sin\varphi d\varphi$$

oder

$$\bar{r} = 4u \int_0^{\pi} \sin^2\frac{\varphi}{2} \cos\frac{\varphi}{2} \frac{d\varphi}{2}.$$

In schon häufig durchgeführter Weise erkennt man nun leicht, dass

$$\sin^2\frac{\varphi}{2} \cos\frac{\varphi}{2} \frac{d\varphi}{2} = \tfrac{1}{3} \left\{ \sin^3 \tfrac{1}{2} (\varphi + d\varphi) - \sin^3 \tfrac{1}{2} \varphi \right\}.$$

Daraus folgt

$$\int_0^{\pi} \sin^2\frac{\varphi}{2} \cos\frac{\varphi}{2} \frac{d\varphi}{2} = \tfrac{1}{3} \left(\sin^3\frac{\pi}{2} - \sin^3 0 \right) = \tfrac{1}{3}$$

und somit

$$\bar{r} = \tfrac{4}{3} u,$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass das betrachtete Molekül in der Zeit τ an ein anderes stösst, wenn alle Moleküle die von der Theorie vorausgesetzte Bewegung haben, folgt daraus

$$c\tau = \alpha \,.\, \tfrac{4}{3} u \,.\, \tau.$$

Diese Wahrscheinlichkeit verhält sich zu derjenigen, wenn sich das betrachtete Molekül zwischen ruhenden bewegt, wie $c : a$, oder da

$$c : a = \tfrac{4}{3} u : u$$

wie $\frac{4}{3}$ zu 1.

Da nun, wie wir vorhin schon hervorgehoben, die mittlern Wegelängen der Moleküle in dem Maasse kleiner werden, wie die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses wächst, so folgt, dass die mittlern Wegelängen der Moleküle, wenn sämmtliche die in der Theorie vorausgesetzte gleiche Geschwindigkeit haben, nur $\frac{3}{4}$ von der vorhin berechneten ist, oder dass

$$l_1 = \frac{3}{4\varrho^2 \pi n}.$$

Auch ohne den absoluten Werth der mittlern Wegelänge zu kennen, so ergibt sich schon daraus, dass sie zu dem Radius der Wirkungssphäre in einem endlichen Verhältniss steht, dass die von Buys Ballot erhobenen Einwände gegen die Theorie der Gase nicht begründet sind, denn die Wegelängen, welche die einzelnen Gasmoleküle frei zurücklegen, sind so klein, dass die langsame Mischung der Gase damit nicht in Widerspruch steht. Es ergibt sich das noch deutlicher, wenn man erwägt, wie gering die Zahl

der Moleküle ist, welche einen grösseren Weg als die mittlere Wegelänge zurücklegen.

Für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül die mittlere Wegelänge l zurücklegt, haben wir in der vorhin entwickelten Gleichung

$$W = e^{-\varrho^2 \pi n x}$$

für x die mittlere Wegelänge

$$l = \frac{1}{\varrho^2 \pi n}$$

einzusetzen, damit wird

$$W = e^{-1} = 0{,}3679.$$

Ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül den Weg l frei zurücklegt, gleich 0,3679, so heisst das, dass von allen bewegten Molekülen nur der 0,3679. Theil, also 36,79 Procent ohne anzustossen diese Strecke zurücklegt, alle übrigen stossen schon früher an. Die Wahrscheinlichkeit für den doppelten, dreifachen, $n$fachen Weg ist

$$W_2 = e^{-2}; \quad W_3 = e^{-3}; \quad W_n = e^{-n}.$$

Für den doppelten Weg findet man so 13,5 Procent, für den dreifachen 4,9 Procent, für den zehnfachen 0,0045 Procent, somit erreichen von einer Million Moleküle nur 45 ungestört die zehnfache mittlere Wegelänge.

§. 39.

Innere Reibung der Gase; absolute Werthe der mittleren Wegelängen. Die im vorigen Paragraphen abgeleiteten Werthe der mittlern Wegelängen geben uns nur das Verhältniss derselben zu dem Radius der Wirkungssphären. Man kann indess auch die absoluten Werthe der mittlern Wegelängen der Gasmoleküle aus einer Anzahl von Bewegungserscheinungen ableiten, welche wie die entwickelte Anschauung über die Constitution der Gase ergibt, von der Wegelänge der Moleküle abhängig ist. Die erste dazu benutzte Erscheinung ist die innere Reibung der Gase, deren Theorie zuerst von Maxwell[1]) aus seiner ältern, wie erwähnt im Wesentlichen mit der von Clausius übereinstimmenden Anschauung über die Natur der Gase gegeben wurde. Später ist dann diese Theorie in etwas einfacherer Weise von O. E. Meyer[2]) abgeleitet und noch einfacher von von Lang[3]) entwickelt worden.

Wie wir im ersten Bande §. 109 sahen, findet auch im Innern der Gase eine Reibung statt, das heisst eine Gasmasse, welche an einer andern vorbeiströmt, welche sich also rascher nach einer Richtung bewegt als die andere, erfährt eine Verzögerung der Bewegung, während die langsamer fliessende eine ebenso grosse Beschleunigung erfährt. Dass eine

1) *Maxwell*, Philosophical Magazin IV. series vol. XIX.
2) *O. E. Meyer*, Poggend. Ann. Bd. CXXV.
3) *von Lang*, Poggend. Ann. Bd. CXLV. Man sehe auch *Stefan*, Wiener Berichte Bd. LXV (1872) p. 343 ff.

solche Reibung vorhanden sein, und wie gross dieselbe sein muss, das lässt sich aus der Theorie der Gase in folgender Weise ableiten. Denken wir uns durch die strömende Gasmasse der Bewegungsrichtung parallel und zwar so eine Ebene gelegt, dass die sämmtlichen in einer der Ebene parallelen Gasschicht liegenden Theilchen dieselbe fortschreitende Bewegung haben, dass aber mit der Entfernung von der Ebene nach der einen Seite die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung zunimmt, nach der andern Seite mit wachsender Entfernung abnimmt. In einer ruhenden Gasmasse haben nun nach der von uns vorgetragenen Theorie alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit u, welche nach allen Richtungen des Raumes gerichtet ist, so dass keine Richtung vor der andern bevorzugt ist. In einer parallel einer bestimmten Richtung bewegten Gasmasse haben die Moleküle zunächst diese, von uns bisher mit u bezeichnete Geschwindigkeit und ausserdem eine der Bewegungsrichtung parallele Geschwindigkeit, welche der Strömungsgeschwindigkeit des Gases gleich ist. Nennen wir diese Strömungsgeschwindigkeit in der gedachten durch die strömende Gasmasse gelegten Ebene v_0, so ist sie in dem von uns angenommenen Falle für alle Gasschichten an der einen Seite der Ebene $v_0 + \varphi$, an der andern $v_0 - \varphi$, worin φ mit wachsendem Abstande von der gedachten Ebene grösser wird. In Folge der den Gasmolekülen eigenthümlichen nach allen Richtungen des Raumes gleichmässig mit der Geschwindigkeit u stattfindenden Bewegung werden nun durch die gedachte Ebene in jedem Momente Moleküle von der einen zur andern Seite gehen, und zwar muss, da die Dichtigkeit an allen Stellen der Gasmasse dieselbe bleibt, die Zahl der Moleküle, welche von Seiten der rascher bewegten zu den langsamer strömenden Schichten hinüber gehen, genau so gross sein als die Zahl der umgekehrt von den langsamer zu den rascher strömenden Schichten übertretenden Moleküle. Da diese letztern nun aber eine geringere Geschwindigkeit in der Richtung der Strömung besitzen, so muss ihnen von der strömenden Gasmasse eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt werden. Das geht aber nur auf Kosten der Bewegung der rascher strömenden Gasmasse, so dass diese eine der den eintretenden Molekülen ertheilten genau gleiche Bewegungsgrösse verliert. Diese verlorne Bewegungsgrösse der rascher strömenden Gasmasse ist der Effect der Reibung. Eine genau gleiche Bewegungsgrösse erhalten von den eintretenden Molekülen die langsamer fliessenden Schichten, so dass diese eine Beschleunigung erhalten müssen, deren Werth ebenso gross ist, als derjenige der Verzögerung der rascher strömenden Schichten.

Man sieht, wie hieraus zunächst die Thatsache der Reibung, wie sie bei den Beobachtungen sich ergibt, als in der Constitution der Gase begründet erscheint.

Um die Grösse der Reibung zu bestimmen, haben wir nur die Bewegungsgrösse zu berechnen, welche den in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der vorhin gedachten Ebene von der Seite der langsamer strömenden Schichten auf die Seite der rascher strömenden Schichten übertretenden Molekülen ertheilt wird. Zu dieser Berechnung können wir in die Betrachtung der Molekularbewegungen einige Vereinfachungen einführen.

Anstatt nämlich die nach allen Richtungen des Raumes stattfindenden Bewegungen der Moleküle in unserer Betrachtung beizubehalten, können

wir annehmen, die Moleküle bewegen sich nur nach dreien zu einander senkrechten Richtungen.

Bestimmen wir die Bewegungsrichtungen durch ein dreiaxiges rechtwinkliges Coordinatensystem, dessen xy-Ebene mit unserer gedachten Ebene zusammenfällt, so können wir annehmen, dass $\frac{1}{3}$ aller Moleküle sich parallel der Axe der z, $\frac{1}{3}$ parallel der Axe der x und schliesslich $\frac{1}{3}$ parallel der Axe der y sich bewege, wie es zuerst schon Krönig[1]) gethan hat, und dass dies die gesammte den Gasmolekülen eigenthümliche Bewegung sei. Die Berechtigung zu dieser vereinfachten Anschauung ergibt sich aus den Entwicklungen des §. 37, in denen wir für die Bewegungsgrösse, welche die gegen eine Wand stossenden Moleküle derselben ertheilen, den Werth

$$\frac{1}{3} \frac{nmu^2}{h}$$

erhielten, also denselben, wie wenn sich $\frac{1}{3}$ der in dem dort angenommenen Raum vorhandenen Moleküle mit der Geschwindigkeit u senkrecht gegen die Wand hin bewegt hätte. Nennen wir deshalb die jetzt in der Volumeinheit, welche der in der gedachten Ebene liegenden Flächeneinheit entspricht, vorhandenen Anzahl der Moleküle n, so bewegt sich überhaupt nur $\frac{1}{3} n$ dieser Moleküle parallel der Axe der z senkrecht zu der Ebene xy, nur dieses Drittel kann also überhaupt die Ebene passiren.

Wir brauchen ferner nur anzunehmen, dass überhaupt nur solche Moleküle durch die Ebene hindurchgehen, welche nicht weiter von ihr entfernt sind als die mittlere Wegelänge l beträgt und dass aus allen Schichten bis zu dieser Tiefe die gleiche Zahl, also aus einer innerhalb dieses Raumes liegenden Schicht von der Dicke dz die Molekülmenge $\frac{n}{3}\,dz$ sich gegen die Ebene der xy hin bewegt. Es ergibt sich dies unmittelbar aus der Bedeutung des Werthes l als der mittlern Wegelänge. Die gesammten zwischen zwei Zusammenstössen der Moleküle zurückgelegten Wege dividirt durch die Zahl der Moleküle sind diese mittleren Wegelängen; anstatt die einzelnen Moleküle mit ihren Wegen in Betracht zu ziehen, ist es somit im Effect dasselbe, als wenn wir annehmen, alle Moleküle legen von einem Stoss zum andern diesen Weg zurück. Dann wird aber kein Molekül, welches weiter von der Grenze als die Strecke l beträgt, in Betracht zu ziehen sein, da es vor Erreichung der Grenze an ein Molekül anstösst und zurückkehrt, alle aber, deren Entfernung zwischen o und l beträgt, treten über, und zwar so weit, bis der zurückgelegte Weg gleich l geworden ist.

Aus diesen vereinfachten Anschauungen erhalten wir nun sofort die Anzahl der Moleküle, welche in der Zeit einer Sekunde aus der um z, welches kleiner ist als l, von unserer gedachten Ebene entfernten Schicht von der Dicke dz durch die Flächeneinheit der Grenzfläche von einer Seite zur andern übertreten, folgendermaassen. Die Schicht, welche parallel der Grenzebene von der Flächeneinheit begrenzt ist, enthält die Molekülzahl $n\,dz$, von welcher sich, wie wir sahen, $\frac{1}{3} n\,dz$ gegen die Grenzfläche hin bewegen. So wie diese Moleküle die Schicht verlassen, setzt sich die

1) *Krönig*, Poggend. Ann. Bd. XCIX.

gleiche um l weiter entfernte Zahl von Molekülen in Bewegung, um an deren Stelle zu treten. Nennen wir nun u die Geschwindigkeit der Moleküle, welche, da parallel z nur die Molekularbewegung vorhanden ist, einfach die §. 37 bestimmte Geschwindigkeit u ist, so werden diese letztern Moleküle nach der Zeit $\frac{l}{u}$ in die Schicht dz eingetreten sein und sofort sich gegen die Grenze in Bewegung setzen. Es werden somit die Moleküle der Schicht in der Zeit einer Sekunde $\frac{1}{\left(\frac{l}{u}\right)} = \frac{u}{l}$ mal erneuert und ebenso oft aus derselben gegen die Grenze hinfliegen. Die Zahl der Moleküle, welche aus der Entfernung z und einer Schicht von der Dicke dz in der Sekunde durch die Flächeneinheit der Grenzebene nach der einen oder nach der andern Seite geht, ist somit

$$^1/_3 n dz \cdot \frac{u}{l} \cdot$$

Wir berechnen jetzt die Bewegungsgrösse, welche diesen aus der Entfernung z kommenden und durch die Grenzebene von den langsamer zu den rascher strömenden Schichten hinübergehenden Molekülen ertheilt werden muss. Indem wir dann für z nach und nach die Werthe zwischen Null und l einsetzen, und die so für alle innerhalb dieser Dicke befindlichen Schichten erforderliche Bewegungsgrösse bestimmen, haben wir dann nur die Summe aller dieser Werthe zu bilden, um die ganze Reibung zu erhalten.

Wir bezeichneten schon vorher die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der gedachten Grenzebene mit v_0 und in einiger Entfernung davon an Seite der langsamer strömenden Schichten mit $v_0 - \varphi$. Die Grösse φ wächst mit der Entfernung der Schichten von der Grenzebene; und da es sich hier nur um äusserst kleine Entfernungen handelt, dürfen wir φ dem Abstande von der Grenze proportional setzen, also

$$\varphi = \frac{dv}{dz} \cdot z$$

setzen, worin dann dv die Abnahme der Geschwindigkeit gibt, wenn z um dz wächst, somit der Quotient die Abnahme der Geschwindigkeit gibt, wenn die Entfernung von der Grenze um die Einheit der Entfernung wächst, vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeitsabnahme überall gleichmässig erfolgen würde, wie an der gerade betrachteten Stelle.

Das aus der Tiefe z kommende Molekül hat somit die Strömungsgeschwindigkeit

$$v_0 - \frac{dv}{dz} \cdot z.$$

Dasselbe geht nun an der andern Seite der Grenzebene bis zur Entfernung $l - z$, es muss demnach dort die Geschwindigkeit

$$v_0 + \frac{dv}{dz}(l - z)$$

erhalten, somit muss seine Strömungsgeschwindigkeit um

$$v_0 + \frac{dv}{dz}(l - z) - \left(v_0 - \frac{dv}{dz}z\right) = \frac{dv}{dz} \cdot l$$

zunehmen. Ist nun die Masse des Moleküls gleich m, so entspricht dieser Geschwindigkeitszunahme die Bewegungsgrösse

$$m \frac{dv}{dz} \cdot l.$$

Da nun in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Grenzfläche $1/_3\, n\, dz \frac{u}{l}$ Moleküle aus der Entfernung z hindurchgehen, so wird die diesen zu ertheilende Bewegungsgrösse

$$1/_3\, mn \frac{u}{l}\, dz \frac{dv}{dz}\, l.$$

Für die Bewegungsgrösse, welche sämmtlichen durch die Flächeneinheit aus der Schicht von der Dicke l von Seite der langsamer zu jener der rascher sich bewegenden Schichten übertretenden Molekülen mitzutheilen ist, ergibt sich daraus

$$K = \int_0^l 1/_3\, mnu \frac{dv}{dz} \cdot dz.$$

Da wir innerhalb der Schicht von der Dicke l den Quotienten $\frac{dv}{dz}$ als constant angenommen, so ist bei der hier vorkommenden Summirung alles, womit dz multiplicirt ist, constant, somit

$$K = 1/_3\, mnu \frac{dv}{dz} \int_0^l dz$$

und da die hier zu bildende Summe einfach gleich l ist, so wird

$$K = 1/_3\, mnul \frac{dv}{dz}.$$

Diese den Molekülen mitzutheilende Bewegungsgrösse ist die verzögernde Kraft der Reibung.

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der §. 85 p. 326 des ersten Bandes aufgestellten Gleichung für die Grösse der Reibung für die Fläche f

$$K = \eta f \frac{dv}{dz},$$

welche, wie §. 109 des ersten Bandes gezeigt wurde, ganz ebenso für die Gase gilt, so erkennt man, dass die Reibungsconstante gegeben ist durch

$$\eta = 1/_3\, mnul$$

oder, wenn wir auch hier das Milligramm als Einheit setzen,

$$g \cdot \eta = 1/_3\, gmnul,$$

da m die Masse, somit gm das Gewicht jedes Moleküles bezeichnet.

Wie wir §. 109 des ersten Bandes zeigten, ergab sich aus den Versuchen von Graham, Maxwell und Meyer, dass die Reibung eines und desselben Gases von dem Druck, unter welchem es steht, oder seiner

Dichtigkeit unabhängig ist. Der oben gefundene Ausdruck für η zeigt das, denn wir erhielten im §. 37 für u

$$u = u_0 \sqrt{\frac{T}{273}},$$

wenn u_0 die Molekulargeschwindigkeit des betreffenden Gases bei der Temperatur 0^0 bedeutet, und für das Produkt nl

$$nl = \frac{3}{4\varrho^2\pi},$$

beides Werthe, welche von dem Drucke des Gases unabhängig sind. Setzen wir den für u erhaltenen Werth in die Gleichung für η, so wird

$$\eta = \frac{1}{3} mnlu_0 \sqrt{\frac{T}{273}},$$

somit muss die Reibungsconstante der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional zunehmen.

Dass in der That die Reibung mit steigender Temperatur zunimmt, ergibt sich aus den Versuchen von Maxwell[1]) und Meyer[2]). Maxwell schloss indess aus seinen Versuchen, dass die Reibung nicht der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, sondern dieser selbst proportional zunähme. Das war der Grund, weshalb er, wie im §. 37 erwähnt wurde, die ältere Theorie der Gase durch eine andere ersetzte, bei welcher die Gasmoleküle sich nicht eins von dem andern unabhängig bewegen, sondern gegenseitig auf einander eine der fünften Potenz der Entfernung umgekehrt proportionale Abstossung ausüben. Meyer hat dem gegenüber indess zunächst bemerkt, dass die Versuche zur Bestimmung des Reibungscoefficienten keineswegs einer so grossen Genauigkeit fähig seien, um mit Sicherheit die Function der Temperatur zu bestimmen, welche die Aenderung des Reibungscoefficienten gibt[3]). Später hat dann Meyer[4]) die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur genauer untersucht, und findet, dass seine Zunahme etwas rascher als der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, aber langsamer als dieser selbst proportional stattfindet; er findet etwa

$$\eta = \eta_0 (1 + 0{,}0025t),$$

wenn t die Temperatur vom Nullpunkt der Centesimalskala an gerechnet wird. Meyer nimmt deshalb auch an, dass die Aenderung des Reibungscoefficienten nicht, wie es die vorgetragene Theorie verlangt, der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional sei, glaubt aber nicht, dass man deshalb die einfache Theorie der Gase aufgeben, sondern dass man annehmen müsse, die Wegelängen, und damit die Wirkungssphären der Moleküle seien nicht ganz von der Temperatur unabhängig. Wir lassen diese Abhängigkeit ausser Acht und werden deshalb zunächst noch annehmen, dass den Folgerungen der Theorie entsprechend der Reibungscoefficient der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional ist.

---

1) *Maxwell*, Philosophical Magazin IV. series vol. XXXII, vol. XXXV.
2) *O. E. Meyer*, Poggend. Ann. Bd. CXXV.
3) *O. E. Meyer*, Poggend. Ann. Bd. CXLIII.
4) *O. E. Meyer*, Poggend. Ann. Bd. CXLVIII. p. 203.

Mit Hülfe der experimentell bestimmten Werthe der Reibungsconstanten sind wir nun auch im Stande die Werthe der mittleren Wegelängen in unserm gewöhnlichen Längenmaasse auszudrücken, wir erhalten nämlich für l

$$l = \frac{3\eta g}{gmnu}.$$

Das Produkt gmn ist das Gewicht der Volumeneinheit, also da wir Millimeter und Milligramm als Einheiten setzen, das Gewicht von ein Kubikmillimeter des betreffenden Gases in Milligramm. Bezeichnen wir nun das Gewicht von ein Kubikmillimeter Luft mit $\varkappa$ und die Dichtigkeit der Gase bezogen auf Luft mit δ, so ist

$$gmn = \varkappa\delta$$

$$l = \frac{3\eta \cdot g}{\varkappa\delta u}.$$

Für Luft ist nun nach den Versuchen von Maxwell und Meyer bei 18^0 C.

$$\eta = 0{,}00000190\ ^{1)}.$$

Für dieselbe Temperatur erhalten wir

$$u = 485000\sqrt{1 + \alpha \,.\, 18} = 500752;$$

somit wird, wenn wir $g = 9810^{\text{mm}}$ und das Gewicht von ein Kubikmillimeter Luft nach Regnault bei 0^0 und 760^{mm} Druck $\varkappa = 0{,}001293$ Milligramm setzen, in runder Zahl

$$l_0 = 0^{\text{mm}}{,}000086;$$

eine Wegelänge, welche etwas weniger als ein Sechstel der Wellenlänge des Natriumlichtes ist.

Für die Gase, deren Reibungsconstanten im ersten Bande mitgetheilt sind, gibt folgende Tabelle die in der angegebenen Weise berechneten mittlern Wegelängen:

Namen der Gase	Reibungsconstanten bei 18°	Wegelängen
Sauerstoff	0,00000212	0,000089
Luft	0,00000190	0,000086
Stickstoff	0,00000184	0,000084
Kohlenoxyd	0,00000184	0,000084
Kohlensäure	0,00000160	0,000058
Wasserstoff	0,00000093	0,000160.

1) Im ersten Bande p. 434 und 435 ist aus Versehen der Reibungscoefficient 10mal zu gross angegeben, die dortigen Angaben würden dem Drucke in Milligrammen auf 10 Quadratmillimeter entsprechen. An Stelle der im ersten Bande mitgetheilten Werthe der Reibungscoefficienten sind zugleich die von *Meyer* nach seinen gemeinschaftlich mit *Springmühl* angestellten Versuchen (Poggend. Ann. Bd. CXLVIII p. 549) corrigirten Werthe von η eingeführt.

Da wir als Gewichte der Gase jene bei einem Drucke von 760^{mm} und 0^0 eingeführt haben, so gelten die so berechneten Wegelängen für die durch diese beiden Grössen bestimmte Dichte. Da wir nun vorher erhielten

$$nl = \frac{3}{4\varrho^2\pi},$$

somit das Produkt aus der in der Volumeinheit vorhandenen Zahl der Moleküle in die Wegelänge constant ist, so folgt, dass die Wegelänge selbst der in der Volumeinheit vorhandenen Anzahl der Moleküle, also der Dichtigkeit derselben umgekehrt proportional ist[1]).

Mit Hülfe der so ihrem absoluten Werthe nach bestimmten mittlern Wegelängen der Gasmoleküle lässt sich nun auch die Geschwindigkeit berechnen, mit welcher zwei Gase sich mit einander mischen, mit der sie also in einander diffundiren müssen. Auf die Theorie der Diffusion, wie sie von Stefan[2]) entwickelt ist, gehen wir als zu weit führend nicht ein, wir bemerken nur, dass eine grosse Anzahl von Versuchen über die Diffusion der Gase, welche Loschmidt[3]) durchgeführt hat, Werthe für die Diffusionsgeschwindigkeit geliefert hat, welche sehr gut mit der Theorie übereinstimmen, so dass dadurch der im vorigen Paragraphen erwähnte Einwurf von Buys-Ballot vollständig widerlegt ist.

§. 40.

Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Die zweite der im Beginne des §. 38 erwähnten Einwendungen gegen die Theorie von Clausius, welche besonders Jochmann[4]) erhoben hat, bezieht sich auf die geringe Wärmeleitungsfähigkeit der Gase; Jochmann glaubte, dass lokale Temperaturverschiedenheiten im Innern einer abgeschlossenen Gasmasse sich sehr rasch ausgleichen müssten. Denn wenn auch die von den einzelnen Molekülen zurückgelegten Wege nur sehr klein seien, so übertrage doch bei dem centralen Stoss ein Molekül die Geschwindigkeiten auf das andere; wenn deshalb an einer Stelle der Gasmasse den Molekülen eine grössere Geschwindigkeit ertheilt sei, müsse sich in der Bewegungsrichtung die grössere Geschwindigkeit ungefähr so rasch fortpflanzen, wie das betreffende Molekül sich bewegt.

In einer ausführlichen Untersuchung über die Wärmeleitungsverhältnisse hat dann Clausius[5]) aber den Nachweis geliefert, dass jener Einwurf nicht zutrifft, indem die von Jochmann gezogene Folgerung eben nur unter

---

1) In sofern sich die Dichte auch mit der Temperatur ändert, ändern sich auch die Wegelängen mit der Temperatur und zwar wachsen sie deshalb im Verhältniss $1 : 1 + \alpha t$; die von Meyer angenommene vorhin erwähnte Aenderung der Wegelänge mit der Temperatur würde sich auf constante Dichte, also gleiche Anzahl n der Moleküle beziehen, und dann zeigt die Gleichung für nl, dass das nur möglich ist, wenn ϱ sich mit der Temperatur ändert, eine Annahme, zu der auch schon Stefan (Wiener Berichte LXV) gelangt war.

2) *Stefan*, Sitzungsberichte der Wiener Akademie Bd. LXIII, Bd. LXV.

3) *Loschmidt*, Sitzungsberichte der Wiener Akademie Bd. LXI, Bd LXII.

4) *Jochmann*, Poggend. Ann. Bd. CVIII.

5) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. CXV. Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie II, p. 277.

Voraussetzung lediglich centraler Stösse gültig ist, eine Voraussetzung, welche durchaus nicht statthaft ist. Sobald man diese beschränkende Voraussetzung fallen lässt, erkennt man leicht, dass die Geschwindigkeit der Moleküle von den wärmern zu den kältern Stellen hin nur in geringem, die Wärmeleitungsverhältnisse wiedergebendem Maasse vergrössert wird.

Es würde die uns in diesem Werke gestellten Grenzen weit überschreiten, wollten wir die Entwicklungen von Clausius hier ausführlicher mittheilen; wir müssen uns damit begnügen, in grossen Zügen den Gedankengang von Clausius mitzutheilen, und dann in einer vereinfachten Weise, ähnlich wie bei der innern Reibung, einen angenäherten Ausdruck für die Wärmeleitung abzuleiten, wie es vor Kurzem von Lang[1]) gethan hat.

Man denke sich eine Gasmenge zwischen zwei unendlich grossen parallelen ebenen Wänden, von denen jede auf einer constanten Temperatur gehalten wird. Ist die Temperatur der einen und zwar der obern Wand, um jede Strömung im Innern des Gases auszuschliessen, höher als die der andern, so wird durch Leitung des Gases Wärme von der obern zur untern Wand übergehen. Werden die Temperaturen der beiden Wände längere Zeit constant gehalten, so tritt zuletzt in dem Gase ein stationärer Zustand ein, bei dem die Temperatur an allen Stellen in einer zu den Grenzwänden parallelen Ebene dieselbe und unveränderlich ist, dagegen in den verschiedenen Ebenen verschieden und zwar um so höher ist, je näher die Ebenen bei der obern erwärmten Wand liegen.

Denken wir uns nun durch die Gasmasse irgend eine den Wänden parallele Ebene gelegt, so haben die oberhalb derselben befindlichen Moleküle eine grössere Geschwindigkeit als die unterhalb derselben befindlichen. Durch diese Ebene gehen nun in der Zeiteinheit eine gewisse Zahl Moleküle von unten nach oben, eine andere von oben nach unten. Letztere haben im Allgemeinen eine grössere Geschwindigkeit als erstere, so dass unterhalb der Ebene eine Zunahme der lebendigen Kraft der Moleküle eintritt, und diese Vermehrung der lebendigen Kraft ist die durch die Ebene hindurchgegangene Wärme.

Um diese zu erhalten, denkt sich Clausius eine von zwei solchen parallelen Ebenen begrenzte unendlich dünne Schicht, und bestimmt die Geschwindigkeitsänderungen, welche die von beiden Seiten in diese Schicht hineinfliegenden Moleküle im Innern derselben durch die Stösse erfahren, und dabei ergibt sich, dass weil die Stösse alle möglichen und ebenso die Bewegungsrichtungen alle möglichen sind, als Resultat, dass die Gesammtbewegung der Moleküle in der Richtung von der wärmern zur kältern Seite eine geringe von der Grösse der mittleren Wegelängen und dem Abstande der Schicht von der wärmern Grenzfläche abhängige Geschwindigkeitszunahme erfährt.

Nachdem so die Veränderungen erhalten sind, welche die in die Schicht eindringenden Moleküle bei ihrem Austritt aus derselben erfahren haben, kann man die Geschwindigkeiten der Bewegung im Innern einer solchen Schicht aus der Ueberlegung erhalten, dass alle darin befindlichen

---

1) *von Lang,* Berichte der Wiener Akademie LXIV. Bd. LXV. Poggend. Ann. Bd. CXLV. Bd. CXLVII.

Moleküle aus naheliegenden Schichten in der angegebenen Weise verändert herauskommen.

Daraus leitet dann Clausius weiter die Anzahl und die Geschwindigkeiten der Moleküle ab, welche durch eine bestimmte Ebene hindurchgehen, und damit dann schliesslich die lebendige Kraft, welche nach der einen Seite mehr durchgeht als nach der andern, also den stattfindenden Wärmestrom.

Um denselben angenähert zu erhalten, wenden wir wieder dieselben vereinfachten Vorstellungen an, welche wir zur Ableitung der Reibung benutzten. Wir denken uns eine den Grenzflächen parallele Ebene durch die Gasmasse gelegt. Die Temperatur des Gases steigt dann, wenn wir uns von der Ebene nach oben entfernen, sie sinkt, wenn wir uns nach unten entfernen. Nennen wir die absolute Temperatur in der gedachten Ebene T, so können wir sie in der sehr kleinen Entfernung z von derselben setzen

$$T + z\frac{dT}{dz}.$$

In einer Schicht von der Dicke dz, deren Grenzflächen parallel der gedachten Ebene der Einheit gleich sind, befinden sich dann ndz Moleküle, deren Geschwindigkeit u ist. Die Werthe von n und u sind selbst Functionen von z, und zwar so, dass n mit wachsendem z kleiner, u mit wachsendem z grösser wird. Von diesen $n\,dz$ Molekülen bewegen sich nun nach unserer vereinfachten Anschauung $\frac{1}{3}\,ndz$ normal gegen die gedachte Ebene hin, durchschneiden dieselbe und gelangen auf der andern Seite der Ebene bis zu einer Entfernung $l - z$. Sie kommen dort mit ihrer ganzen Geschwindigkeit u, respective der dieser entsprechenden lebendigen Kraft an, und vermehren so die vorher dort vorhandene lebendige Kraft, also die dort vorhandene Wärme. Um diese Vermehrung zu berechnen, müssen wir nun beachten, dass ebenso von der untern Seite der Ebene aus der Entfernung $l - z$ und aus einer dort vorhandenen Schicht von der Dicke dz sich $\frac{1}{3}\,ndz$ Moleküle, welche die Geschwindigkeit u' besitzen, an die obere Seite bis zur Entfernung z bewegen, und ihre lebendige Kraft dorthin übertragen. Die Differenz dieser lebendigen Kräfte ist dann die Zunahme der lebendigen Kraft unterhalb der Ebene.

Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in der Schicht oberhalb der Ebene befindlichen Elemente $\frac{1}{3}\,ndz$ ist nun

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2}\, mndz \,.\, u^2 = \frac{1}{6}\, mndz \,.\, u^2.$$

Wie wir nun bei Betrachtung der Reibung sahen, gehen aus der betrachteten Schicht von der Dicke dz in der Sekunde $\frac{u}{l}$ mal $\frac{1}{3}\,ndz$ Moleküle gegen die Ebene hin, so dass also die in der Sekunde aus dieser Schicht von der einen auf die andere Seite der Ebene übertragene lebendige Kraft ist

$$\frac{1}{6}\, mndz \,.\, \frac{u}{l} \,.\, u^2.$$

Für die von der untern auf die obere Seite aus der Entfernung $l - z$ unten in die Entfernung z oben übertragene lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung erhalten wir ganz in derselben Weise

$$\frac{1}{6}\, m n' dz \,.\, \frac{u'}{l'} \cdot u'^2,$$

wenn die accentuirten Buchstaben n' die in der Volumeinheit unterhalb der Ebene an der betrachteten Stelle vorhandene Anzahl der Moleküle, u' die Geschwindigkeit derselben und l' deren mittlere Wegelänge an der betreffenden Stelle bedeuten. Der Zuwachs, welchen die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung unterhalb der gedachten Ebene in der Zeit einer Sekunde erhält, ist somit

$$\frac{1}{6}\, m n dz \frac{u}{l} \,.\, u^2 - \frac{1}{6}\, m n' dz \frac{u'}{l} \,.\, u'^2.$$

Wie wir nun §. 37 sahen, ist die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines gegebenen Gases ein bestimmter Bruchtheil der gesammten lebendigen Kraft. Um deshalb den ganzen Zuwachs an lebendiger Kraft unterhalb der Ebene zu erhalten, müssen wir die soeben bestimmte Differenz mit einem für jedes Gas constanten Factor k multipliciren, der grösser ist als 1. Dieser Zuwachs, somit die Wärmezunahme unterhalb der Ebene, wird demnach

$$\frac{1}{6}\, k m n dz \frac{u}{l}\, u^2 - \frac{1}{6}\, k m n' dz \frac{u'}{l'}\, u'^2.$$

Zur Bestimmung dieser Differenz müssen wir nun zunächst beachten, dass durch die Wärmebewegung nach Eintritt des stationären Zustandes an keiner Stelle der eingeschlossenen Gasmasse eine Aenderung des Druckes oder der Dichtigkeit des Gases eintreten kann. Daraus folgt, dass die Anzahl der in gleichen Zeiten irgend eine durch das Gas gelegte Ebene nach entgegengesetzten Richtungen passirenden Moleküle genau dieselbe sein muss. Denn wäre das nicht der Fall, so würde an der einen Seite der Ebene nach und nach sich alles Gas anhäufen müssen. Da nun in der soeben abgeleiteten Differenz die aus zwei Schichten sich austauschenden Moleküle sind

$$\frac{1}{3}\, n dz \frac{u}{l} \text{ und } \frac{1}{3}\, n' dz \frac{u'}{l'},$$

so folgt, dass diese einander gleich sein müssen, welche Werthe von n, u und l wir auch, vorausgesetzt, dass sie sich auf dieselbe Schicht beziehen, einsetzen mögen. Wir können deshalb für diese Grössen die unserer gedachten Ebene entsprechenden Werthe n_1, u_1, l_1 einsetzen, und erhalten dann für den Zuwachs an lebendiger Kraft unter der Ebene

$$\frac{1}{6}\, k m n_1 \frac{u_1}{l_1}\, dz\, (u^2 - u'^2).$$

Zur Berechnung derselben haben wir dann noch die Geschwindigkeiten u und u' zu bestimmen. Wie wir §. 37 sahen, verhalten sich die Geschwindigkeiten u der Moleküle wie die Quadratwurzeln aus der absoluten Temperatur. Bezeichnen wir daher die Temperatur im Abstande z nach oben von der gedachten Ebene mit T_z, so ist

$$u_1^2 : u^2 = T : T_z$$

wenn wie vorhin T die Temperatur in der gadachten Ebene ist; daraus folgt:

$$u^2 = u_1^2 \frac{T_z}{T}.$$

Wie nun schon vorhin gezeigt wurde, ist

$$T_z = T + z \frac{dT}{dz},$$

somit

$$u^2 = u_1^2 \left(1 + \frac{z}{T} \frac{dT}{dz}\right).$$

Die Geschwindigkeit u' in der unterhalb der gedachten Ebene liegenden Molekülschicht erhalten wir, indem wir in diesem Ausdrucke z durch $z - l$ ersetzen, also

$$u'^2 = u_1^2 \left(1 + \frac{z - l}{T} \frac{dT}{dz}\right),$$

denn, da $z < l$, so gibt uns $z - l$ den Abstand der betrachteten Schicht unterhalb der Ebene, welche von der um z über der Ebene entfernten Schicht um die mittlere Wegelänge l absteht. Damit wird der Zuwachs der lebendigen Kraft unterhalb der Ebene

$$\frac{1}{6} k m n_1 \frac{u_1}{l_1} dz \, (u^2 - u'^2) = \frac{1}{6} k m n_1 \frac{u_1^3 l}{l_1 T} \frac{dT}{dz} dz.$$

Da nun die Temperaturen in den benachbarten Schichten jedenfalls nur sehr wenig verschieden sind, so werden wir nur einen zu vernachlässigenden Fehler begehen, wenn wir $l_1 = l$ setzen, und erhalten dann

$$\frac{1}{6} k m n_1 \frac{u_1^3}{T} \frac{dT}{dz} \cdot dz.$$

Um hieraus den überhaupt stattfindenden Zuwachs der lebendigen Kraft unterhalb der Ebene, also die durchgehende Wärmemenge zu erhalten, müssen wir für jede Schicht von der Dicke dz, deren Entfernung von der Ebene zwischen Null und l liegt, denselben Ausdruck bilden, und alle diese Ausdrücke summiren. Wir erhalten dann

$$W = \int_0^l \frac{1}{6} k m n_1 \frac{u_1^3}{T} \frac{dT}{dz} \cdot dz$$

oder da alle Factoren von dz unter dem Summenzeichen von z unabhängig sind,

$$W = \frac{1}{6} k m n_1 \frac{u_1^3}{T} \frac{dT}{dz} \int_0^l dz = \frac{1}{6} k m n_1 \frac{u_1^3 l}{T} \frac{dT}{dz},$$

da die Summe aller Werthe dz zwischen 0 und l einfach gleich l ist. Auch jetzt begehen wir nur einen nicht zu beachtenden Fehler, wenn wieder wir l_1 für l einsetzen, und erhalten dann für die in der Sekunde durch die Flächeneinheit hindurchgehende Wärmemenge

$$W = \frac{1}{6} k m n_1 \frac{u_1^3 l_1}{T} \cdot \frac{dT}{dz},$$

somit für die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases nach unserer frühern

Definition die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit geht, wenn die um die Längeneinheit von einander entfernten Schichten die Temperaturdifferenz von 1^0 haben,

$$K = {}^1/_6 \, k m n_1 \frac{u_1^3 l_1}{T},$$

ein Ausdruck, welcher sich von demjenigen, den Clausius abgeleitet hat, nur in dem Zahlencoefficienten unterscheidet, für den Clausius anstatt ${}^1/_6$ den Werth ${}^5/_{24}$ findet.

Wie wir im §. 38 sahen, ist das Produkt aus der in der Volumeinheit vorhandenen Zahl der Moleküle und der mittlern Wegelänge eine Constante, unabhängig von Druck und Temperatur, wir können dieses Produkt deshalb unmittelbar durch die für 0^0 und 760^{mm} geltenden Werthe n_0 und l_0 ausdrücken. Bedeutet dann u_0 die für 0^0C oder $T_0 = 273$ geltenden Werthe der Geschwindigkeit der Gasmoleküle, so wird

$$u_1^3 = u_0^3 \frac{T}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

Setzen wir diese Werthe in unsere Gleichung für K und ersetzen gleichzeitig den angenäherten Zahlencoefficienten ${}^1/_6$ durch den von Clausius erhaltenen, so wird

$$K = {}^5/_{24} \, k m n_0 \, l_0 \frac{u_0^3}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

Der sich so ergebende Werth von K ist bei gleicher Temperatur unabhängig von dem Drucke oder der Dichtigkeit des Gases, es folgt somit, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase bei gleicher Temperatur unabhängig ist vom Drucke. Dieser Satz gilt jedoch nur so lange, wie die Gase als vollkommen angesehen werden können, werden dieselben zu stark comprimirt, so ändert sich sowohl u_0 als das Produkt nl. Andererseits kann der Satz auch nicht für beliebige Verdünnungen der Gase gelten. Das ergibt sich auch aus den vollständigen Entwicklungen von Clausius, aus denen sich ergibt, dass der obige Ausdruck nur so lange gilt, als man die höhern Potenzen der mittlern Wegelängen gegen die erste vernachlässigen kann. Wenn der Druck des eingeschlossenen Gases nur mehr Bruchtheile eines Millimeter beträgt, wird das nicht mehr der Fall sein.

Wie wir §. 35 sahen, hat Stefan für Luft unter dem Drucke von etwa ${}^1/_2$ Atmosphäre in der That, der Theorie entsprechend, dieselbe Wärmeleitungsfähigkeit gefunden, wie für Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre.

Weiter ergibt sich für die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase, dass sie der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist, dass sie also bei steigender Temperatur in demselben Maasse wächst wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles.

Um den Werth der Wärmeleitungsfähigkeit, wie ihn die Theorie liefert, mit dem von Stefan gefundenen Werthe zu vergleichen, verfahren wir am bequemsten so, dass wir den Coefficienten k in der von v. Lang[1]) an-

1) *von Lang*, Poggend. Ann. CXLVII.

gegebenen Weise darstellen. Bezeichnen wir jene Wärmemenge, welche wir der Gewichtseinheit Gas zuführen müssen, um den Wärmeinhalt derselben um jene Grösse zu vermehren, welche der Temperaturerhöhung um 1^0C. entspricht, es ist das, wie wir später nachweisen werden, bei vollkommnen Gasen die specifische Wärme bei constantem Volumen, mit c, so können wir die bei einer Temperatur T in dem Gewichte G des Gases vorhandene Wärmemenge ausdrücken durch

$$Q = c \,.\, G \,.\, T,$$

oder ist n_0 die Anzahl der in dem Gewichte G vorhandenen Moleküle, m die Masse jedes einzelnen, g die Beschleunigung durch die Schwere, so ist

$$G = g m n_0$$

und

$$Q = c \cdot g m n T.$$

Für die Temperatur 0^0C. haben wir dann zu setzen $T = T_0$, somit

$$Q_0 = c g m n_0 \, T_0.$$

Diese Wärmemenge ist nun gleich der in dieser Gasmenge vorhandenen gesammten lebendigen Kraft, somit nach den oben gemachten Entwicklungen

$$Q = {}^1\!/_2 \, k m n_0 \, u_0^{\,2},$$

somit ist

$$^1\!/_2 \, k m n_0 \, u_0^{\,2} = c \cdot g m n_0 \, T_0,$$

$$k = 2 c g \, \frac{T_0}{u_0^{\,2}},$$

ein Ausdruck für k, der in Uebereinstimmung mit der Bemerkung im §. 37 uns den Beweis liefert, dass für ein gegebenes Gas dieser Coefficient durchaus constant ist, oder dass das Verhältniss der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zu jener der Bewegung der Bestandtheile, also auch zur lebendigen Kraft der ganzen vorhandenen Bewegung bei einem gegebenen Gase ein durchaus constantes ist.

Setzen wir diesen Werth für k in unseren für die Wärmeleitungsfähigkeit gefundenen Ausdruck, so wird

$$K = {}^5\!/_{12} \, c g m n_0 \, l_0 \, u_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

Wie wir im vorigen Paragraphen sahen, ist der Reibungscoefficient eines Gases η gegeben durch

$$\eta = {}^1\!/_3 \, m n_0 \, l_0 \, u_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}},$$

somit gelangen wir zu der merkwürdigen Relation

$$K = {}^5\!/_4 \, c \cdot g \cdot \eta \; ^{1)}$$

1) Nimmt man mit *Maxwell* an, dass der Reibungscoefficient der absoluten Temperatur proportional, so zeigt diese Relation, dass man dann auch die innere Wärmeleitung der Temperatur proportionel setzen muss, nicht wie die Theorie von Clausius es liefert, der Quadratwurzel aus derselben.

oder die innere Wärmeleitungsfähigkeit ist der innern Reibungsconstanten des betreffenden Gases, und ausserdem jener Wärmemenge proportional, welche die Gewichtseinheit des Gases bedarf, um bei constantem Volumen die Temperaturerhöhung von 1^0 C. zu erhalten.

Die Werthe von c werden wir im nächsten Abschnitte (§. 51) bestimmen, wir führen sie hier nur vorläufig an, um die Werthe von K berechnen zu können.

Setzen wir jene Wärmemenge gleich eins, die der Gewichtseinheit Wasser zugeführt werden muss, um ihre Temperatur um 1^0 zu erhöhen, so wird für Luft

$$c = 0{,}1685.$$

Führen wir nun für η die schon im vorigen Paragraphen benutzten Werthe ein, für Luft

$$\eta = 0{,}00000190$$

und setzen wie dort

$$g = 9810,$$

so wird für Luft

$$K = 0{,}00395.$$

Dieser Zahl liegt als Einheit Milligramm, Millimeter und Sekunde zu Grunde, es bedeutet somit K die Wärmemenge, welche in der Sekunde durch die Fläche von einem Quadratmillimeter geht, wenn die Temperaturdifferenz zweier ein Millimeter von einander entfernten Schichten 1^0 C. beträgt. Die Einheit der Wärmemenge ist dann jene, welche ein Milligramm Wasser um 1^0 erwärmt.

Die von Stefan (§. 35) gewählten Einheiten sind Gramm, Centimeter und Sekunde. Ist die Temperatur zweier um ein Centimeter entfernter Schichten um 1^0 C. verschieden, so geht durch das Quadratmillimeter ein Zehntel, durch das Quadratcentimeter aber das 10fache der soeben bestimmten Wärmemenge. Damit wird, wenn wir als Einheit der Wärme jene nehmen, welche ein Gramm Wasser, also 1000 Milligramme um 1^0 C. erwärmt,

$$K = 0{,}0000395.$$

Stefan erhielt aus seinen Versuchen

$$K = 0{,}0000558,$$

eine Zahl, welche fast genau im Verhältnisse $^7/_5$ grösser ist als die von der Theorie gelieferte, obwohl beide Zahlen für ungefähr dieselbe Temperatur gelten. Wie wir §. 35 erwähnten, hat Stefan die Strahlung bei seinen Versuchen ausser Acht gelassen; da er aber denselben Werth bei verschiedenen Dicken der Luftschicht erhielt, lässt sich wohl nicht annehmen, dass die Strahlung den beobachteten Werth der Wärmeleitung so beträchtlich zu gross hat werden lassen. Andererseits folgt aber aus den Versuchen von Maxwell und Meyer, dass auch der Reibungscoefficient η nicht um diesen Betrag fehlerhaft sein kann, so dass es immerhin von grossem Interesse ist, die Versuche über Wärmeleitungsfähigkeit der Gase nochmals aufzunehmen, wie das schon §. 35 hervorgehoben wurde.

Folgende kleine Tabelle stellt die Leitungsfähigkeiten der Gase, für welche wir die Reibungscoefficienten mitgetheilt haben, zusammen, die in

der zweiten Columne der Tabelle angegebenen Werthe von c werden wir im nächsten Kapitel ableiten.

Namen der Gase	c	η	K
Wasserstoff	2,4110	0,00000093	0,0002757
Sauerstoff	0,1551	0,00000212	0,0000404
Luft	0,1685	0,00000190	0,0000395
Stickstoff	0,1714	0,00000184	0,0000387
Kohlenoxyd	0,1736	0,00000184	0,0000392
Kohlensäure	0,1719	0,00000160	0,0000337

Während hiernach die Wärmeleitung der übrigen Gase nur wenig von derjenigen der Luft abweicht, ergibt sich für den Wasserstoff ein fast genau siebenmal so grosser Werth. Wie wir §. 35 erwähnten, gibt Stefan an, dass seine Beobachtungen, mit dieser Folgerung der mechanischen Wärmetheorie durchaus übereinstimmend, ihm für die Wärmeleitung des Wasserstoffs einen siebenmal so grossen Werth geliefert hätten als für Luft.

Es ergibt sich somit, dass alle bei den Gasen beobachteten Erscheinungen mit der Annahme übereinstimmen, dass die Gasmoleküle sich unabhängig von einander bewegen, und dass die verschiedenen Moleküle nur im Momente des Aneinanderprallens nach Art vollkommen elastischer Körper ihre Bewegungen gegenseitig beeinflussen. In wie weit bei den wirklichen Gasen Abweichungen von dieser Voraussetzung vorkommen, in wie weit also die Moleküle der Gase auch ausser dem Momente des Stosses sich beeinflussen, werden wir im nächsten Kapitel noch kurz besprechen.

§. 41.

Umsetzung von Arbeit in Wärme. Wir haben im §. 37 aus dem von Mayer zuerst scharf ausgesprochenen Princip der Erhaltung der Kraft den Schluss gezogen, dass die Wärme kein Stoff sei, indem bei allen den mechanischen Vorgängen, durch welche Wärme erzeugt wird, eine gewisse Menge von Arbeit verloren geht, und wir in der erzeugten Wärme die verlorene Arbeit in Form von lebendiger Kraft als ersetzt annahmen. Ist dieser Schluss richtig, so darf nur bei solchen mechanischen Actionen Wärme auftreten, bei welchen Arbeit verloren geht, und es muss dann einer bestimmten erzeugten Wärmemenge immer derselbe Arbeitsaufwand entsprechen, in welcher Form auch die Arbeit aufgewandt wird. Dass in der That das Erstere der Fall ist, ergibt sich aus der Erfahrung, dass man keine andere Methode kennt, um durch mechanische Arbeit Wärme zu gewinnen, als solche, bei denen Arbeit verloren geht, es sind Reibung, Stoss und Compression von Körpern, insbesondere von Gasen. Man hat zwar früher, vor Anerkennung des Princips von der Erhaltung der Kraft versucht, die bei allen diesen Vorgängen eintretende Wärmeentwicklung aus einer andern Vertheilung des in den Körpern vorhandenen Wärmestoffes zu erklären, gewissermaassen als ein Ausquetschen desselben aus den betreffenden Körpern, indess schon Rumford und besonders Davy haben gezeigt, dass die geriebenen Körper nicht weniger Wärme enthalten als

vorher. Ja Davy[1]) zeigte die Wärmeerzeugung bei der Reibung eines Körpers, der nachweisbar nach der Reibung viel mehr Wärme enthielt als vorher. Davy rieb unter der Glocke einer Luftpumpe, welche durch eine Kältemischung unter 0^0 abgekühlt war, zwei Eisstücke an einander und fand, dass dieselben zum Theil zerschmolzen. Die in Wasser von gleicher Temperatur vorhandene Wärmemenge ist aber, wie wir später nachweisen werden, beträchtlich grösser als die im Eise vorhandene.

Der Erste, welcher behauptete, dass bei allen den vorhin zur Erzeugung der Wärme angegebenen Methoden es in der That die mechanische Arbeit sei, welche die Wärme erzeuge, dass sie nicht einem Freiwerden von latentem Wärmestoff unter Aenderung der specifischen Wärme der geriebenen Körper zuzuschreiben sei, und der es versuchte, die mechanische Arbeit zu schätzen, welche eine gewisse Wärmemenge erzeugen könne, war unstreitig Graf Rumford[2]). Er hatte in der Kanonenbohranstalt zu München einen stumpfen Bohrer mit einem Drucke von 10000 Pfund auf den Boden einer fertigen Kanone gedrückt und liess denselben durch Pferde ungefähr 32mal in der Minute um seine Axe drehen. Die Kanone stand in einem hölzernen Kasten, welcher 26,6 Pfund Wasser enthielt. Nach zwei und einer halben Stunde war das Wasser um 100^0 bis zum Sieden erwärmt. Er schloss daraus, dass die Bewegung des Bohrers den Metalltheilchen mitgetheilt sei, und so die Erscheinungen der Wärme hervorbrächte. Zur Schätzung der Arbeit, welche diese Wärme erzeugt hatte, gibt Rumford an, dass der von ihm benutzte Apparat in der angegebenen Weise durch ein Pferd hätte bewegt werden können; in englischen Pfunden und Fussen ist nun ein Pferd im Stande, in einer Minute 3300 Pfund 10 Fuss hoch zu heben, also eine Arbeit von 33000 Fusspfunden zu leisten. In zwei und einer halben Stunde liefert es demnach eine Arbeit von 150 . 33000 = 4950000 Fusspfunden. Diese Arbeit reichte, bei Vernachlässigung der ausgestrahlten sowie der die Temperatur des Kastens erhöhenden Wärme hin, um 26,6 Pfund Wasser um 100^0 zu erwärmen; die Arbeit, welche ein Pfund Wasser um 1^0 erwärmt, ist demnach

$$\frac{4950000}{2660} = 1861 \text{ Fusspfund.}$$

Da nun 1 Pfund englisch gleich 0,4536 Kilogr., und 1 Fuss englisch gleich 0,3068 Meter ist, so folgt hieraus, dass die Arbeit, welche nothwendig ist, um die Wärmemenge zu erzeugen, welche 1 Kilogramm Wasser um 1^0 C. erwärmt, gleich ist

$$1861 \,.\, 0{,}3048 = 570{,}9 \text{ Kilogrammometer.}$$

Es würde darnach eine mechanische Arbeit, welche 570,9 Kilogramm auf die Höhe von 1 Meter zu heben im Stande ist, wenn man sie bei der Reibung aufwendet, eine Wärmeeinheit erzeugen, oder dieser Arbeit wäre eine Wärmeeinheit aequivalent.

Abgesehen nun auch von der Ungenauigkeit in der Bestimmung der geleisteten Arbeit und der gewonnenen Wärme, welche den erhaltenen Zahlenwerth ziemlich unsicher macht, war die Rumford'sche Bestimmung

1) *Davy*, Elements of chemical philosophy.
2) *Rumford*, Philosophical Transactions abridged etc. vol. XVIII. p. 283.

doch nur ein vereinzelter Versuch, der noch keineswegs geeignet ist, den von uns aus dem Princip von der Erhaltung der Kraft gezogenen Schluss zu stützen. Diese Stütze erhält unser Schluss erst durch die ausgezeichneten Versuche von Joule, durch welche derselbe zunächst nachwies, dass die von einer mechanischen Action, welche Arbeit leistet ohne dass dieselbe in Form von lebendiger Kraft bewegter Massen oder in gehobenen Lasten aufgespeichert wird, erzeugte Wärmemenge der geleisteten Arbeit proportional ist, in welcher Form auch die Arbeit geleistet wird, ob durch Reibung fester oder flüssiger Körper oder durch Compression von Gasen, und der dann genau die Arbeitsmenge bestimmte, welche eine Wärmeeinheit erzeugt.

Um die durch Reibung fester Körper erzeugte Arbeit zu messen und mit der aufgewandten Arbeit zu vergleichen, wandte Joule[1]) folgenden Apparat an.

Auf einer gusseisernen Axe *aa* (Fig. 58) war eine gusseiserne Scheibe *bb* fest aufgesetzt, so dass sie mit der Axe rotirte; der Rand derselben war konisch abgedreht. Vermittels einer Hebelvorrichtung *gcd* konnte die konisch ausgedrehte gusseiserne Scheibe *e* fest gegen die Scheibe *b* gedrückt werden. Durch die Oeffnungen der beiden kurzen Arme *cd* ging die Axe *aa* hindurch; der Hebel *f* war an seinem einen Ende befestigt, so dass man nur bei *f* niederzudrücken hatte, um die Scheibe *e* an *b* fest anzulegen. Diese Vorrichtung wurde in ein

Fig. 58.

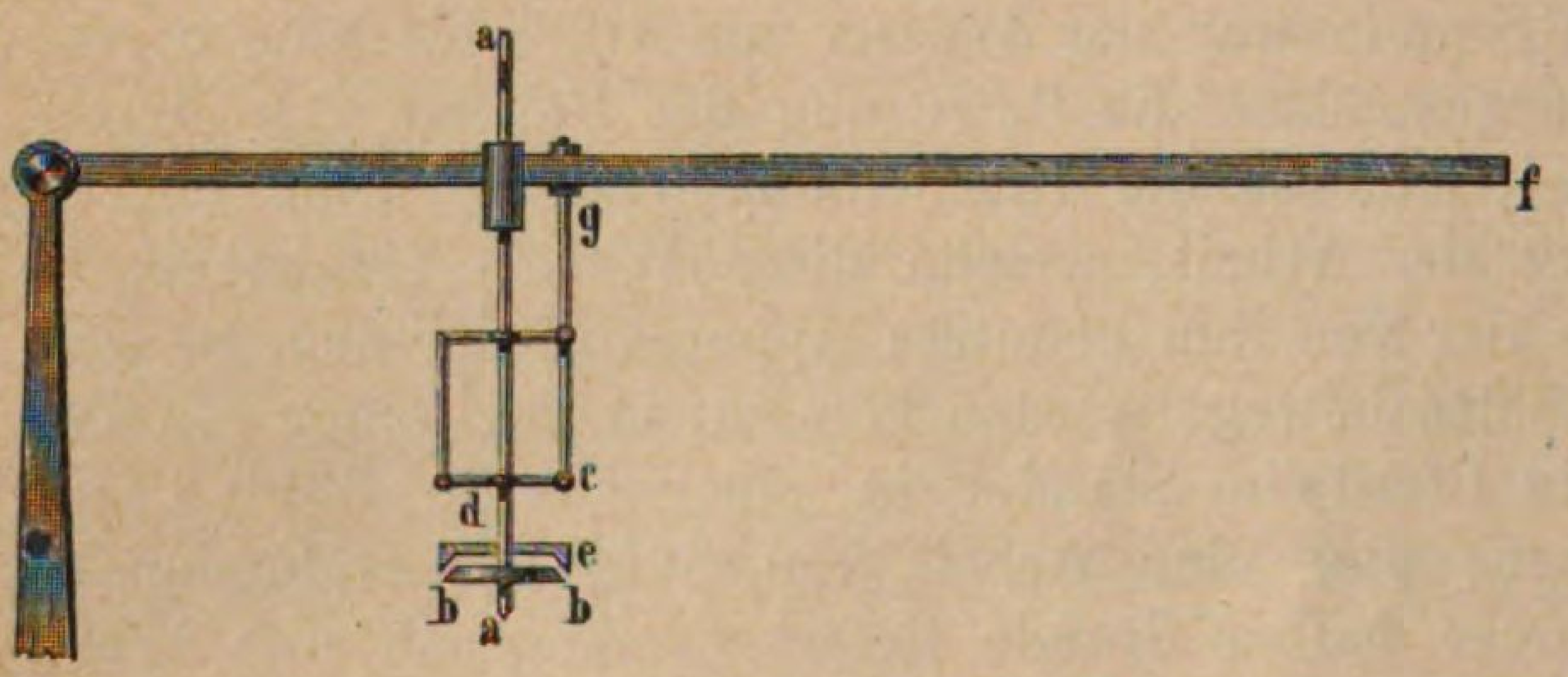
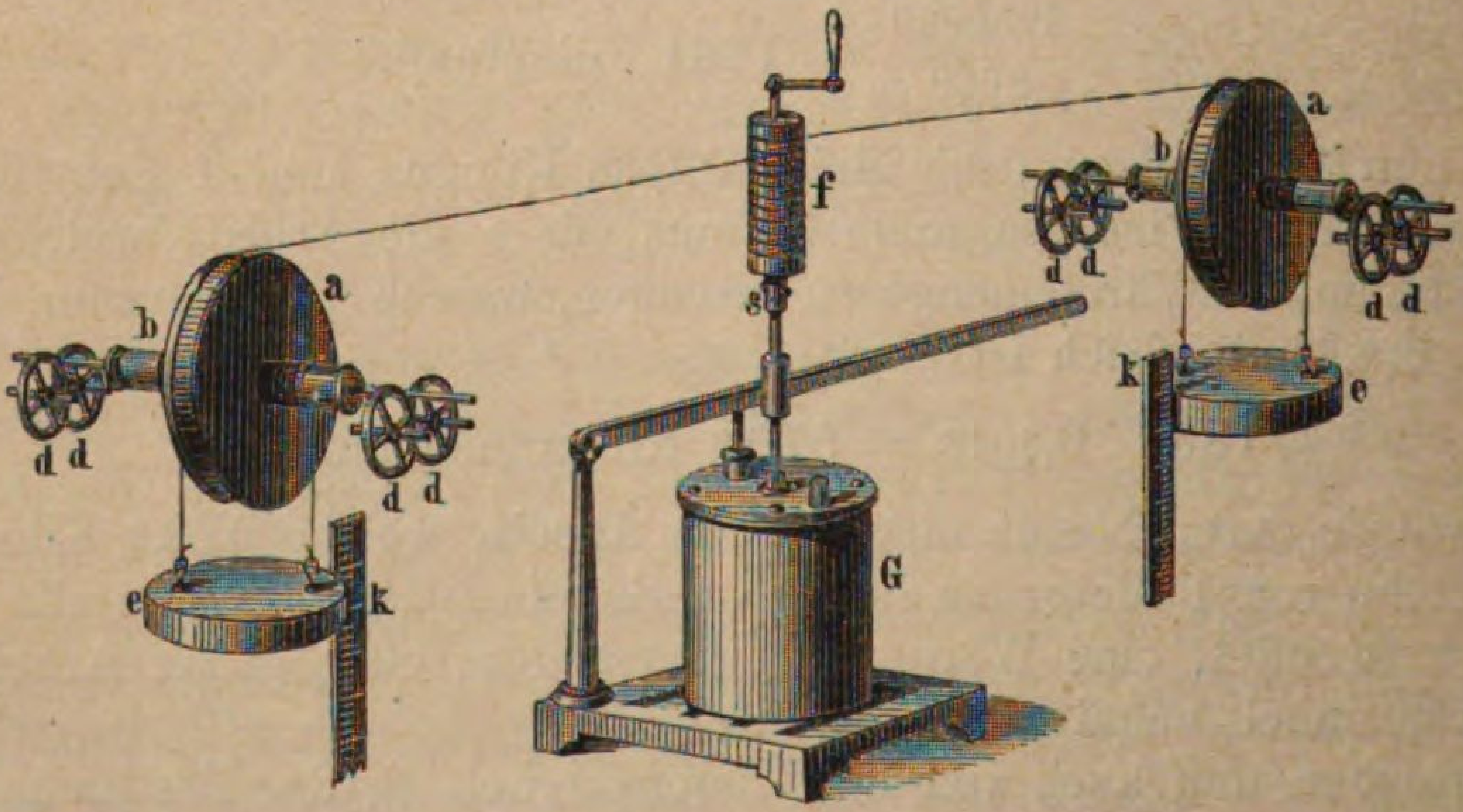


Fig. 59.



gusseisernes, mit Quecksilber gefülltes Gefäss *G* (Fig. 59) eingesetzt, dessen Deckel drei Oeffnungen hatte, eine in der Mitte, welche zugleich

1) *Joule*, Philosophical Transactions for 1850. part I. Krönig's Journal Bd. I.

als oberes Zapfenlager oder Führung für die Axe *aa* diente, eine, welche die Stange *gc* durchliess, und eine dritte, welche ein Thermometer in das Quecksilber einzusetzen gestattete.

Dieses Gefäss wurde auf einem hölzernen Tisch aufgestellt (Fig. 59), dessen Platte stabgitterförmig bearbeitet war, so dass Gefäss und Holz sich in nur wenig Punkten berührten. Um die Axe *a* und mit ihr die Scheibe *b* zu drehen, war auf die Axe eine hölzerne Walze *f* so aufgesetzt, dass sie mit einem Stift *s* an dieselbe befestigt werden konnte; um die Walze waren zwei Schnüre gewickelt, durch deren Abziehen die Axe gedreht wurde. Diese Schnüre führten zu zwei Trommeln *a* von circa 30 Cm. Durchmesser und 5 Cm. Breite. Dieselben waren genau abgedreht und einander ganz gleich; sie waren auf stählernen, mit den hölzernen Walzen *b* versehenen Axen befestigt. Diese Axen ruhten auf Frictionsrädern von Messing, *dd*, deren ebenfalls stählerne Axen sich in Zapfenlagern von Messing drehten. Letztere waren in ein starkes hölzernes Gestell eingelassen, welches unveränderlich fest in der Wand des Laboratoriums, eines geräumigen Kellers befestigt war.

Diese Trommeln wurden durch Bleigewichte gedreht, welche von Schnüren, die um die Walzen *b* gewickelt waren, getragen wurden, und durch freies Herabsinken die Axe *b* und dadurch die Trommel drehten. Indem nun die Schnüre, welche die Axe des Reibungsapparates mit den Trommeln in Verbindung setzten, auf die Trommeln aufgewunden wurden, wurde der Reibungsapparat gedreht. Die Bleigewichte *e* waren bei den verschiedenen Versuchen verschieden.

Die Versuche wurden nun auf folgende Weise angestellt. Nachdem durch Drehung der Walze *f*, während die Axe des Reibungsapparates festgehalten war, die Bleigewichte in die Höhe gewunden waren, wurde die Walze an der Axe befestigt, und die Temperatur des Quecksilbers in dem gusseisernen Gefässe *G* bestimmt. Man maass dann genau an den getheilten Holzstäben *kk* die Höhe der Gewichte über dem Boden, liess sie herabsinken und so die Scheibe sich drehen, bis die Gewichte nach einem Fallraum von circa 1,6 Meter den Boden des Laboratoriums berührten; sie wurden dann wieder aufgewunden, fallen gelassen und so fort ungefähr 20 Mal. Der Versuch wurde dann mit einer nochmaligen Beobachtung der Temperatur des Quecksilbers im Gefäss *G* geschlossen. Um den Einfluss der Strahlung zu ermitteln, wurde dann ferner vor und nach jedem Versuche der Apparat ruhig stehen gelassen und die allenfallsigen Aenderungen der Temperatur beobachtet, welche in einer ebensolchen Zeit, welche jeder Versuch dauerte, stattfanden.

Wie man sieht, wird hier von den fallenden Gewichten eine gewisse Arbeit geleistet, welche fast ganz dazu verwandt wird, um die beiden Scheiben an einander zu reiben. Indem man nun aus der Grösse der Gewichte und der Höhe des Fallraumes die Arbeit in Kilogrammometern berechnet, welche nothwendig sein würde, um die Gewichte wieder auf dieselbe Höhe zu heben, erhält man die von den Gewichten geleistete Arbeit, und indem man diese nach einigen Correctionen mit der in dem Reibungsapparate erzeugten Wärme vergleicht, kann man die Arbeit berechnen, welche nothwendig ist, um eine Wärmeeinheit zu erzeugen. Indem man nun bei verschiedenen Versuchen den Fallraum oder die Ge-

wichte ändert und aus jedem dann die zur Erzeugung einer Wärmeeinheit nothwendige Arbeit berechnet, liefert die Gleichheit dieses Werthes zugleich den Beweis, dass die erzeugte Wärmemenge der geleisteten Arbeit proportional ist.

Es wird am besten sein, zum vollkommenen Verständniss dieser Versuche einen derselben ganz vollständig mitzutheilen. Wir behalten bei demselben die Joule'schen Maassangaben, engl. Gewicht und Längenmaass, sowie Fahrenheit'sche Grade bei und reduciren das schliessliche Resultat auf unser bisher angewandtes Maass.

Bei einem Versuche betrug das Gewicht des gusseisernen Apparates 44000 Gran, des Quecksilbers in dem Apparate 204355 Gr. Die Bleigewichte mit den Schnüren an den beiden Trommeln betrugen das eine 203026 Gr., das andere 203073 Gr. Die mittlere Fallgeschwindigkeit der Gewichte war 3,12 Zoll. Jeder Versuch dauerte 38 Minuten.

Die Resultate derselben enthält folgende Tabelle.

Nr. des Versuches und Ursache der Temperaturänderung	Gesammtfallraum der Gewichte in Zollen	Mittlere Temperatur der Luft	Differenz zwischen dem Mittel aus Spalte 5, 6 u. Spalte 3	Temperatur des Apparates zu Anfang des Versuches	Temperatur des Apparates zu Ende des Versuches	Zu- oder Abnahme der Temperatur des Apparates während des Versuches
1. Reibung	1257,90	46,362°	+ 2,544°	46,837°	50,976°	4,139° Zun.
1. Strahlung	0	46,648	+ 3,950	50,976	50,220	0,756 Abn.
2. Strahlung	0	47,296	— 0,455	46,730	46,935	0,223 Zun.
2. Reibung	1258,97	47,891	+ 1,247	46,953	51,323	4,370 Zun.
3. Reibung	1261,80	47,705	+ 1,830	47,352	51,718	4,366 Zun.
3. Strahlung	0	48,547	+ 2,950	51,718	51,276	0,442 Abn.
4. Strahlung	0	47,825	— 0,044	47,756	47,807	0,051 Zun.
4. Reibung	1260,35	48,385	+ 1,598	47,807	52,160	4,353 Zun.
5. Strahlung	0	48,323	— 0,248	48,009	48,142	0,133 Zun.
5. Reibung	1260,15	48,833	+ 1,494	48,142	52,513	4,371 Zun.
6. Reibung	1259,95	48,049	+ 1,995	47,902	52,186	4,284 Zun.
6. Strahlung	0	48,632	+ 3,283	52,186	51,645	0,541 Abn.
7. Strahlung	0	50,385	+ 0,240	50,053	50,237	0,184 Zun.
7. Reibung	1263,13	51,018	+ 1,480	50,237	54,616	4,379 Zun.
8. Reibung	1262,12	48,385	+ 1,096	47,249	51,714	4,465 Zun.
8. Strahlung	0	49,199	+ 2,343	51,714	51,371	0,343 Abn.
9. Reibung	1252,20	49,721	+ 2,495	50,160	54,273	4,113 Zun.
9. Strahlung	0	50,338	+ 3,643	54,273	53,689	0,584 Abn.
10. Strahlung	0	48,439	+ 0,821	49,271	49,250	0,021 Abn.
10. Reibung	1258,70	49,690	+ 2,282	49,877	54,067	4,190 Zun.

Die mittlere Fallhöhe der Gewichte beträgt somit 1260,027 Zoll, und die derselben entsprechende als Mittel aus den 10 Versuchen berechnete Zunahme der Temperatur 4°,303 Fahrenheit. Die Correction für die Strahlung, welche in §. 47 zu besprechender Weise aus den obigen Angaben berechnet werden kann, beträgt 0,26455, so dass die Temperaturerhöhung in Folge der Reibung wird 4°,56785.

Der Wasserwerth des Apparates wurde durch einen direkten Versuch bestimmt, indem der ganze Apparat in einem Luftbade um mehrere Grade erhitzt und in einem Wassercalorimeter abgekühlt wurde. Derselbe fand sich gleich 11796,07 Gran. Es waren also in Gran und Fahrenh. Graden entwickelt 4,56885 . 11796,07 Wärmeeinheiten, oder in Fahrenh. Graden und engl. Pfunden

7,69753 Wärmeeinheiten.

Die Arbeit, welche dazu verwandt wurde, berechnete Joule folgendermaassen. Die Gewichte, welche fielen, betrugen 406099 Gran. Ein Theil derselben wurde verwandt, um die Reibung der Trommeln zu überwinden. Um denselben zu erhalten, wurden die Schnüre in entgegengesetzter Richtung um eine der Walze *f* gleiche Walze gewunden, so dass, wenn das eine Gewicht sank, das andere aufgezogen wurde, indem bei Drehung der Walze der eine Faden abgewunden, der andere aufgewunden wurde. Es fand sich, dass dann 3005 Gran Uebergewicht zu dem einen oder anderen Bleigewichte hinzugefügt, gerade eine gleichförmige Bewegung unterhielt, wenn die Gewichte durch einen Stoss in Bewegung gesetzt waren. Diese 3005 Gr. hielten also gerade der Reibung das Gleichgewicht. Werden davon für die bei diesem Versuche stattfindende Reibung der Walze *f* in ihren Zapfenlagern 168 Gr. abgezogen, so bleiben für die Reibung der Trommeln 2837 Gr. Ziehen wir diese von dem fallenden Gewichte ab, so bleiben für das auf die Reibung des Gusseisens verwandte Gewicht 403242 Gran.

Da die fallenden Gewichte eine gewisse Geschwindigkeit erhielten, so wurde ein Theil der Arbeit auch dazu verwandt, den Massen der Gewichte diese Geschwindigkeit zu ertheilen, oder ihnen eine gewisse lebendige Kraft zu geben; Joule schätzt diesen Antheil, da er wegen gewisser in der Regulirung des die beiden Scheiben an einander pressenden Druckes begründeten Schwierigkeiten nicht direkt berechnet werden konnte, gleich derjenigen, welche die Gewichte auf eine Höhe von 5 Zoll gehoben haben würde. Wir müssen daher von der Fallhöhe der Gewichte zur Bestimmung der zur Reibung verwandten Arbeit 5 Zoll abziehen; die corrigirte Höhe, durch welche die Gewichte 403242 Gr. wirkten, ist also 1255,127 Zoll, die von ihnen dabei geleistete Arbeit also in Granen und Zollen gleich 403242 . 1255,027, oder in Fusspfunden gleich 6024,757.

Eine geringe Arbeit wurde nun noch dadurch geleistet, dass, wenn die Gewichte auf dem Boden aufstanden, die vorher gespannten Schnüre in Folge der Elasticität sich zusammenzogen; Joule berechnet dieselbe zu 16,464 Fusspfunden, so dass die gesammte Arbeit, welche bei diesem Versuche geleistet war, gleich 6041,221 Fusspfunden war.

Noch eine Correction ist hier anzubringen, indem nicht die ganze Arbeit zur Erzeugung der Wärme verwandt wurde. Durch Reibung der beiden eisernen Platten wird nämlich einmal der ganze Apparat in beträchtliche Erschütterungen versetzt und ferner ein ziemlich kräftiger Ton erzeugt. Die zu diesen beiden Wirkungen verwandte Kraft konnte natürlich nicht zur Reibung und deshalb auch nicht zur Wärmeerzeugung verwandt werden. Vergleichende Versuche ergaben die zu diesen beiden Wirkungen verbrauchte Arbeit gleich 60,266 Fusspfund. Die auf die Reibung reell verwandte Arbeit betrug somit 5980,955 Fusspfund. Da nun die erzeugte Wärmemenge so

gross war, dass damit 7,69753 Pfund Wasser eine Temperaturerhöhung von 1° Fahrenh. erfuhren, so erhalten wir

$$\frac{5980{,}955}{7{,}69753} = 776{,}997 \text{ Fusspfund.}$$

Das heisst also: wird bei der Reibung zweier fester Körper eine Arbeit aufgewandt, welche 776,997 Pfund 1 Fuss hoch zu heben im Stande ist, so wird dadurch eine Wärmemenge erzeugt, welche 1 Pfund Wasser um 1° Fahrenh. erwärmt. Um nun 1 Pfd. Wasser um 1° C. zu erwärmen, bedarf es, da 1^0 F. $= \frac{5}{9}$ Grad C.,

$$\frac{9}{5} \cdot 776{,}997 = 1398{,}5946 \text{ Fusspfund.}$$

Um demnach 1 Kilogramm Wasser um 1° C. zu erwärmen, oder um eine Wärmeeinheit in dem von uns gewählten Maasse zu erzeugen, bedarf es in Kilogrammometern

$$1398{,}5946 \,.\, 0{,}3048 = 426{,}29 \; K.M.,$$

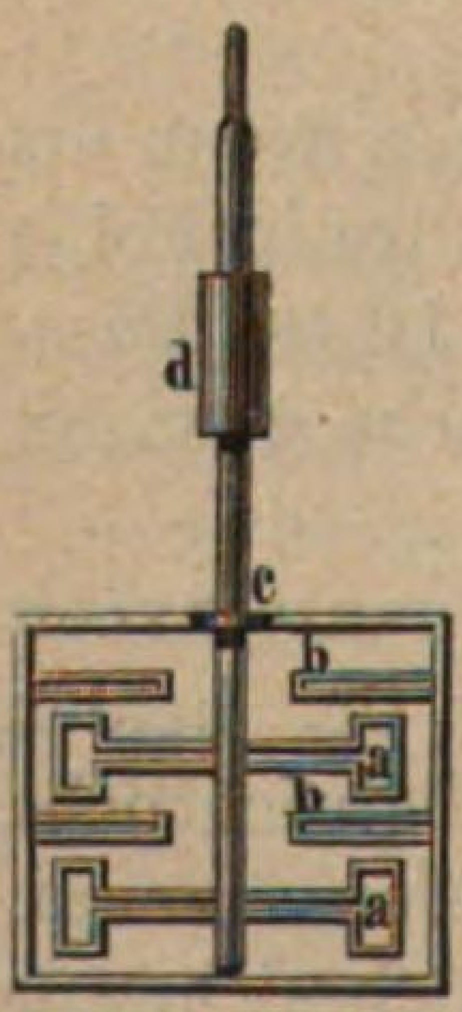
Eine zweite Reihe von 10 Versuchen, bei welchen das fallende Gewicht 137326 Gr. betrug, und die Fallhöhe 1279,863 Zoll war, lieferte 774,88 Fusspfund, oder für eine Wärmeeinheit nach unsern Maassen

$$425{,}12 \; K.M.$$

Da beide Versuchsreihen denselben Werth liefern, so folgt daraus mit grösster Sicherheit, dass in der That die erzeugte Wärme der aufgewandten Arbeit proportional ist.

Ein noch schönerer Beweis hierfür wird dadurch geliefert, dass ganz derselbe Werth zur Erzeugung von einer Wärmeeinheit durch mechanische Arbeit aus der Reibung der Flüssigkeiten, des Wassers und Quecksilbers gefunden wird. Schon früher hatte Joule gefunden, dass bei dem Durchgange von Wasser durch enge Röhren Wärme erzeugt wurde[1]) und zwar, dass zur Erzeugung von einer Wärmeeinheit 422,45 Kilogrammometer Arbeit erfordert wurden; einen etwas grössern Werth lieferten spätere vorläufige Reibungsversuche[2]). Den zu den genauern Reibungsversuchen[3]) angewandten Apparat zeigt Fig. 60. Er besteht aus einem Schaufelrade von Messing mit 8 Speichen *aa*, welche zwischen 4 Armen *bb* rotiren. Die Arme *bb* sind an einem Messinggestell befestigt. Die messingene Axe des Schaufelrades dreht sich leicht, aber ohne zu schwanken, in ihren Lagern *cc*; sie ist bei *d* durch ein Stück Buxbaumholz unterbrochen, um die Fortleitung der Wärme zu verhindern.

Fig. 60.



Dieser Rotationsapparat wird in einen dem vorhin beschriebenen gleichen Kasten von Kupfer, der mit Wasser gefüllt ist, eingesetzt, und in der vorhin beschriebenen Weise in Rotation versetzt. Um mit Quecksilber zu experimentiren, wurde ein ebensolcher Apparat von Schmiedeeisen in einem Kasten von Gusseisen in Rotation versetzt.

1) *Joule*, Philosophical Magazin. Series III. vol. XXIII. 1843.
2) *Joule*, Philosophical Magazin. Series III. vol. XXVII und vol. XXXI.
3) *Joule*, Philosophical Transactions for de year 1850 p. I. Poggend. Ann. Ergänz. IV.

Die hiermit erhaltenen Resultate sind aus der Reibung des Wassers als Mittel aus 40 Versuchen

$$773{,}64 \text{ Fusspfund für } 1^0 \text{ F.} = 424{,}45 \; K.M. \text{ für } 1^0 \text{ C.}$$

Zwei Versuchsreihen über die Reibung von Quecksilber, die eine von 20, die andere von 30 Versuchen, lieferten

$$773{,}762 \text{ Fusspfund für } 1^0 \text{ F.} = 424{,}51 \; K.M. \text{ für } 1^0 \text{ C.}$$
$$776{,}303 \quad " \quad " \; 1^0 \; " = 425{,}91 \; " \; " \; " \; 1^0 \; "$$

Wie man sieht, stimmen alle diese Werthe fast vollständig überein, sie beweisen also, dass die durch Reibung der festen sowohl als der flüssigen Körper erzeugte Wärme proportional ist der aufgewandten Arbeit.

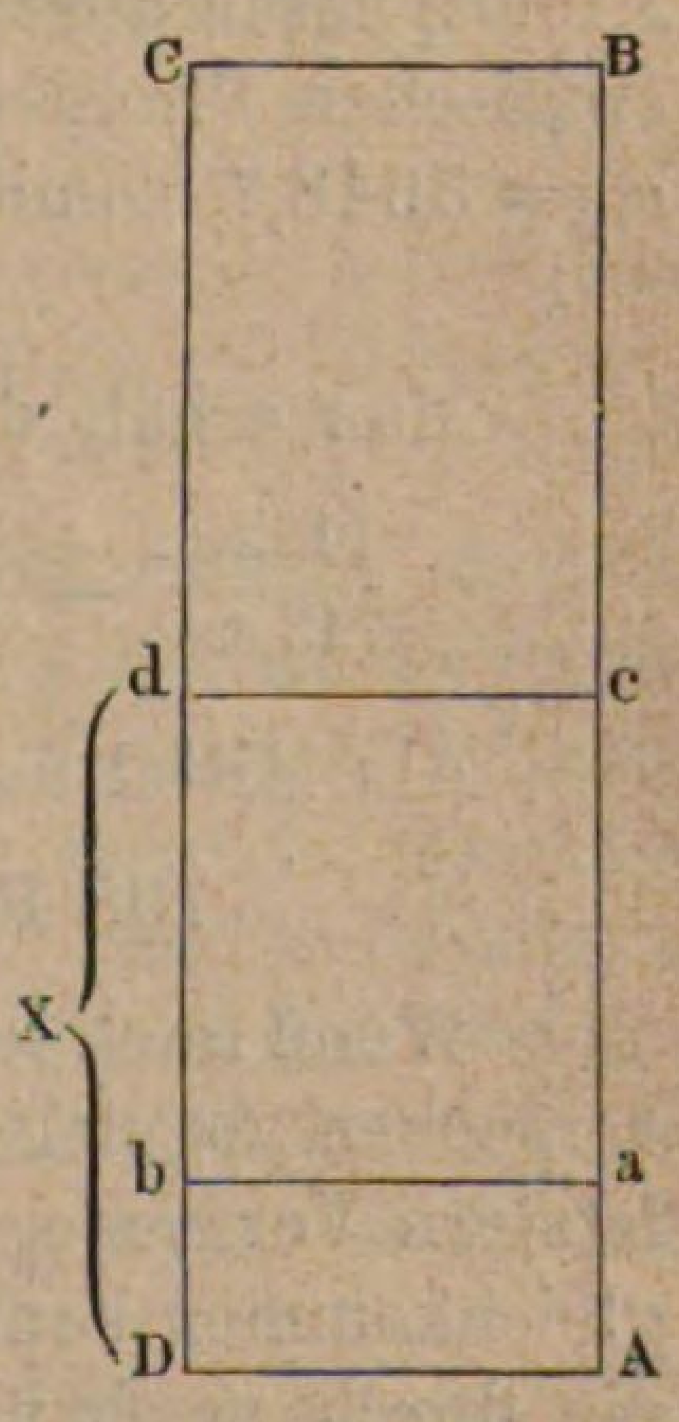
Für den wahrscheinlich genauesten Werth derjenigen Arbeit, welche eine Wärmeeinheit erzeugt, hält Joule den aus der Reibung des Wassers erhaltenen, welcher nach einigen Correctionen von ihm zu 772 Fusspfund für 1^0 F. oder zu

$$423{,}55 \; K.M. \text{ für } 1 \text{ C}^0.$$

berechnet wird.

Einen von dem vorigen nicht weit abweichenden Werth erhielt Joule aus der Compression der Luft. Er hatte zu dem Ende[1]) in ein Wassergefäss einen kupfernen Behälter und eine Compressionspumpe hineingesetzt, welche in den Behälter Luft einzupumpen gestattete. Nachdem die Temperatur des Wassers vorsichtig bestimmt war, wurde in den kupfernen Behälter Luft bis zu einem Drucke von 22 Atmosphären eingepumpt, und dann vorsichtig die Temperaturzunahme in Folge dieser Operation bestimmt. Dieselbe rührte zum Theil her von der Compression der Luft, zum Theil aber auch von der Reibung des Kolbens in der Pumpe und der Reibung bei dem zu den Temperaturbeobachtungen nothwendigen Umrühren des Wassers. Die von letztern Umständen herrührende Erwärmung wurde durch einen direkten Versuch bestimmt.

Fig. 61.



Auf diese Weise ergab sich, dass wenn in das Gefäss, welches ursprünglich 136,5 Cubikzoll Inhalt hatte, 2956 Cubikzoll von der dem Drucke einer Atmosphäre, 30,2 Zoll engl., entsprechenden Dichtigkeit eingepresst waren, die in Folge dieser Compression erzeugte Wärmemenge so gross war, dass 13,628 Pfund Wasser durch dieselbe eine Temperaturerhöhung von 1^0 F. erfuhren. Mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes berechnet man dann die zu dieser Compression verwandte Arbeit folgendermassen.

Sei AB Fig. 61 ein Behälter von 21,654 Fuss Länge und 11,376 Quadratzoll Querschnitt, so enthält derselbe unter Atmosphärendruck 2956 Cubikzoll, die Länge von 1 Fuss desselben enthält 136,51 Cubikzoll. Ein Kolben, der luftdicht schliessend die Luft dieses Behälters bis in den Raum

1) *Joule*, Philosophical Magazin Series III. vol. XXVI. Mai 1845. Krönig's Journal Bd. III.

$AabD$, der 1 Fuss Höhe haben soll, comprimirte, presst 2956 Cubikzoll von der dem Drucke einer Atmosphäre entsprechenden Dichtigkeit in den Raum von 136,51 Cubikzoll zusammen; die von ihm geleistete Arbeit ist also gleich der zum Einpumpen in den kupfernen Behälter geleisteten Arbeit. Wir haben deshalb nur die bei dieser Compression geleistete Arbeit zu berechnen. Sei deshalb in der Entfernung 1 Fuss vom Boden der Druck des Gases gleich a, so ist derselbe nach dem Mariotte'schen Gesetz in einer Entfernung x vom Boden gleich $\frac{a}{x}$. Wird nun der Kolben um dx herabgedrückt, also x um dx kleiner, so ist die Arbeit gleich dem Produkte aus Druck und Wegelänge gleich $-\frac{a}{x}dx$, worin das negative Vorzeichen geschrieben werden muss, weil bei dieser Compression x um die Grösse dx kleiner wird. Setzen wir nun in diesen Ausdruck für x nach und nach alle Werthe von $x = 21{,}654$ bis x gleich 1, so gibt uns die Summe aller dieser Ausdrücke oder

$$A = -\int_{21,654}^{1} \frac{a}{x}\,dx = -a\int_{21,654}^{1} \frac{dx}{x}$$

die geleistete Arbeit. Wie nun in der Differentialrechnung bewiesen wird, ist

$$\frac{dx}{x} = \text{log. nat.}\,(x + dx) - \text{log. nat.}\,x,$$

somit ist

$$A = -a\,(\text{log nat. } 1 - \text{log nat. } 21{,}654) = a\,.\,\text{log nat. } 21{,}654.$$

In diesem Ausdrucke bedeutet a den Druck, wenn die Luft auf den 21,654. Theil ihres Volumens comprimirt ist, somit den Druck von 21,654 Atmosphären auf 11,376 Quadratzoll. Da nun der Druck der Atmosphäre in englischen Pfunden auf ein Quadratzoll engl. 14,8119 Pfund beträgt, so ist $a = 3648{,}7$, somit

$$A = 11220{,}2 \text{ Fusspfund.}$$

Man erhält daraus für die eine Wärmeeinheit erzeugende Arbeit

$$\frac{11220{,}2}{13{,}628} = 823 \text{ Fusspfund für } 1^0 \text{ F.} = 451{,}5\ K.M \text{ für } 1^0 \text{ C.}$$

Als Mittel aus 4 ähnlichen Reihen erhält Joule

$$798 \text{ Fusspfund für } 1^0 \text{ F.} = 437{,}77\ K.M. \text{ für } 1^0 \text{ C.}$$

Wenn auch letztere Zahl circa $2^0/_0$ grösser ist als die aus den Reibungsversuchen abgeleitete, so wird man doch in Anbetracht der Schwierigkeit der letztern Versuche, deren Genauigkeit jener der Reibungsversuche unmöglich gleichkommen kann, auch aus dieser Zahl entschieden schliessen dürfen, dass die durch mechanische Arbeit erzeugte Wärme der aufgewandten Arbeit proportional ist.

Ganz dasselbe ergibt sich aus den zahlreichen und mannichfachen Versuchen von Hirn[1]), der theils nach den Methoden von Joule, theils

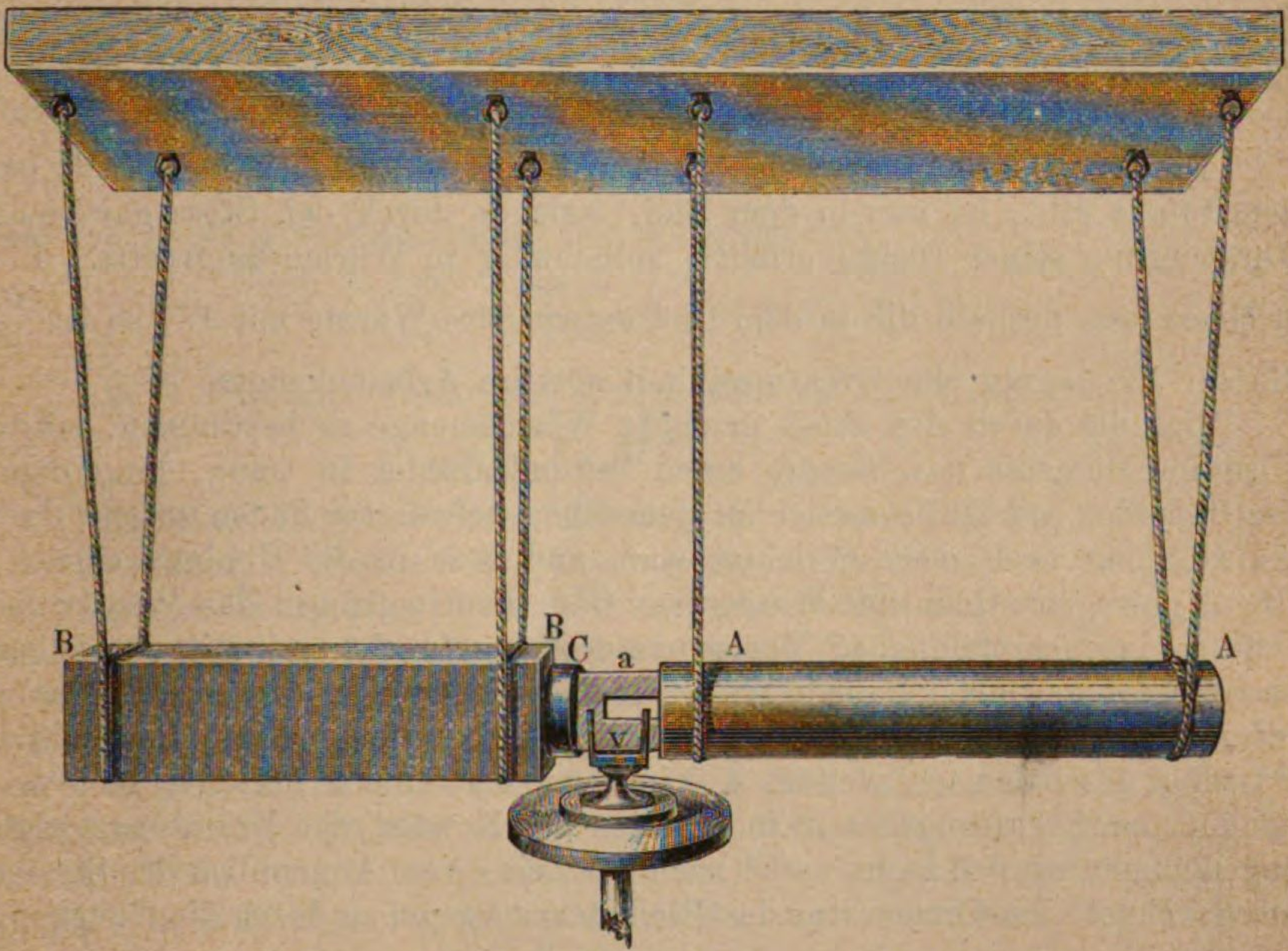
---

1) *Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur. II. édition. 1. Theil. p. 54 ff.

nach andern Methoden die Arbeitsmenge bestimmte, welche zur Erzeugung einer Wärmeeinheit aufgewandt werden muss. Aus der Reibung des Wassers erhielt er die Zahl 432 *K. M* für 1^0 C. bei Versuchen in einem Reibungsapparat, welcher dem von Joule ähnlich war, die Zahl 433 *K. M.* für 1^0 C. bei der Reibung des Wassers in engen Röhren, durch welche das Wasser mit hohem Drucke hindurchgepresst wurde.

Einen mit dem von Joule gefundenen fast identischen Werth erhielt er aus Stossversuchen, indem er Bleimassen durch einen kräftigen Stoss deformirte. Zu dem Ende wurde ein cylindrischer Eisenblock *AA* Fig. 62,

Fig. 62.



von 350 Kilo Gewicht, durch zwei Paar Seile horizontal aufgehängt, so dass er nur in einer Verticalebene sich parallel seiner Längsaxe pendelnd bewegen konnte. In seiner Nähe ihm gegenüber war ein prismatischer Steinblock *BB* ebenso an zwei Paar Stricken aufgehängt, der ein Gewicht von 941 Kilo besass. Das dem Eisenblock *A* zugewandte Ende *C* des Steinblockes war mit einer Platte von Schmiedeeisen bedeckt. Zwischen den beiden Blöcken waren cylindrische Bleistücke, deren Durchschnitt *ab* zeigt, so aufgestellt, dass wenn die beiden Blöcke vertical herabhingen, das Bleistück gerade von denselben berührt wurde.

Wurde nun der Eisenblock *AA* auf eine gewisse Höhe gehoben und dann fallen gelassen, so stiess derselbe im Moment, in welchem er die Gleichgewichtslage erreichte, auf das Stück Blei und dadurch mittelbar auf den Steinblock. In Folge dessen wurde das Blei deformirt, und die dazu gebrauchte Arbeit ergab sich aus der beobachteten Hebung des Steinblockes und der Höhe, bis zu welcher der Eisenblock zurücksprang. Ist nämlich

die Höhe, bis zu welcher der Schwerpunkt des Eisenblockes über seine tiefste Lage gehoben wurde, gleich h, p das Gewicht des Blockes, so ist ph die bei der Hebung geleistete Arbeit, welche der Block nachher beim Fall, in dem Augenblick, in welchem er in die Gleichgewichtslage tritt, in Form von lebendiger Kraft besitzt. Da der Block in diesem Momente das Blei stösst, so überträgt sich die lebendige Kraft zum Theil in das Blei, welches deformirt wird, sei dieser Betrag F, zum Theil in den Steinblock, der um eine gewisse Höhe h_1 in Folge dessen gehoben wird; ist das Gewicht des Steinblockes P, so ist die dazu verwandte Arbeit $P \,.\, h_1$; zum Theil bleibt die lebendige Kraft in dem Eisenblock, der um die Höhe h_2 zurückspringt. Die dieser Höhe entsprechende Arbeit ist $p \,.\, h_2$. Die Summe der drei letzten Arbeiten ist nun gleich der zuerst zur Hebung des Eisenblockes aufgewandten, oder

$$p \,.\, h = F + P \,.\, h_1 + p\, h_2$$

$$F = p\,(h - h_2) - P\, h_1.$$

Die Arbeitsgrösse F, welche uns den Verlust an lebendiger Kraft bei dem Stosse gibt, ist nun in dem Blei, welches durch den Stoss gar keine Veränderung seiner Dichte erfährt, vollständig in Wärme umgesetzt. Bezeichnet man deshalb die in dem Blei entwickelte Wärme mit W, so ist $\frac{F}{W}$ die zur Erzeugung einer Wärmeeinheit nöthige Arbeitsmenge.

Um die durch den Stoss erzeugte Wärmemenge zu bestimmen, setzte Hirn im Momente des Stosses einen Sekundenzähler in Gang, hing dann das Bleistück mit Hülfe zweier an demselben befestigter Fäden so auf, dass die Höhlung nach oben gerichtet war, und goss in die Höhlung eine geringe, gewogene Quantität Wasser von 0^0. Dann wurde in das Wasser das Gefäss eines empfindlichen Thermometers eingetaucht und mit demselben das Wasser gerührt. Dann wurde 4 Minuten nach dem Stosse die Temperatur des Thermometers und gleichzeitig die der umgebenden Luft notirt. Dasselbe geschah nach weitern 4 Minuten. Da bei den geringen hier vorkommenden Erkaltungsgeschwindigkeiten das Newton'sche Erkaltungsgesetz angenommen werden kann, so ist nach der Zeit x vom Augenblick des Stosses an gerechnet, die Temperatur des Bleistückes t gegeben durch die Gleichung

$$t - \alpha = (T - \alpha)\, e^{-v\,.\,x},$$

worin T die Temperatur im Augenblicke des Stosses, α die Temperatur der Umgebung und v die Erkaltungsgeschwindigkeit bedeutet. Nehmen wir nun als Zeiteinheit die Minute, so ist die nach 4 Minuten beobachtete Temperatur t_1 gegeben durch

$$t_1 - \alpha = (T - \alpha)\, e^{-v\,.\,4},$$

die nach 8 Minuten beobachtete

$$t_2 - \alpha = (T - \alpha)\, e^{-v\,.\,8} = (T - \alpha)\, e^{-v\,.\,4} \,.\, e^{-v\,.\,4} = (t_1 - \alpha)\, e^{-v\,.\,4}$$

und aus beiden Gleichungen

$$T = \alpha + \frac{(t_1 - \alpha)^2}{t_2 - \alpha}.$$

Die durch den Stoss in dem Blei entwickelte Wärmemenge ergibt sich dann aus dem Wasserwerth des Bleis unmittelbar, man hat nur den Wasser-

werth des Bleis mit der Temperaturdifferenz desselben vor und nach dem Stoss zu multipliciren, und dazu die in das Wasser übergetretene Wärmemenge, das Produkt aus dem Gewichte des Wassers, da dasselbe von 0^0 bis T^0 erwärmt ist, mit T zu addiren.

Bei einem Versuche wurde der Schwerpunkt des Eisenblocks $1^m,166$ gehoben, nach dem Stosse sprang er auf eine Höhe $0^m,087$ zurück, und der Steinblock wurde $0^m,103$ gehoben. Daraus ergibt sich

$$F = 280{,}42\ K.M.$$

Das $2^k,948$ wiegende Bleistück hatte vor dem Stosse die Temperatur $7^0,878$ C., 4 Minuten nach dem Stosse $12^0,1$ C., 8 Minuten nachher $11^0,75$ C., während $\alpha = 8^0,8$ C. war. Daraus ergibt sich $T = 12{,}49$. In das Innere des Bleistückes war zur Temperaturbestimmung $0^k,0185$ Wasser von 0^0 gegossen. Damit ergibt sich die erzeugte Wärmemenge aus dem Wasserwerth des Bleis 0,092775

$$W = 0{,}092775\,(12{,}49 - 7{,}878) + 0{,}0185\,.\,12{,}49 = 0{,}65994$$

und damit das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit

$$\frac{F}{W} = \frac{280{,}42}{0{,}65994} = 424{,}9\ K.M.$$

Aus 6 ähnlichen Versuchen erhielt Hirn im Mittel die Zahl

$$425\ K.M \text{ für } 1^0\ C.$$

Diese Zahl stimmt so nahe mit der von Joule erhaltenen überein, dass sie den schönsten Beweis dafür liefert, dass in der That beim Stoss, wenn er keine Aenderung der Dichtigkeit des gestossenen Körpers bewirkt, die gesammte verlorene lebendige Kraft wieder als Wärme hervortritt, und dass in der That die durch Arbeit erzeugte Wärme der aufgewandten Arbeit proportional ist.

Den Beweis für diesen fundamentalen Satz hat dann Joule noch dadurch vervollständigt, dass er auf verschiedenen indirekten Wegen, welche wir zum Theil im vierten Bande besprechen werden, zu derselben Zahl gelangte[1]), welche auch Bosscha aus der Messung elektromotorischer Kräfte ableitete[2]), und von welcher die von Quintus Icilius aus der Wärmeentwicklung durch den galvanischen Strom berechnete nicht viel abweicht[3]).

Wir können deshalb aus allen Versuchen den Schluss ziehen, dass in der That mechanische Arbeit in Wärme umgesetzt werden kann, und dass die zur Erzeugung einer Wärmeeinheit nothwendige Arbeit mit jedenfalls sehr grosser Annäherung gleich 423,5 $K.M$ oder in runder Zahl = 424 $K.M.$ ist.

---

1) *Joule*, Philosophical Magazin. Series III. vol. XXIII.

2) *Bosscha*, Poggend. Ann. Bd. CI. p. 517. Man sehe den Schlussparagraph des 4. Bandes.

3) *von Quintus Icilius*, Poggend. Ann. Bd. CI. p. 69. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Bestimmungen für das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit findet sich in den „Fortschritten der Physik im Jahre 1858“, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, und vervollständigt durch seine eigenen Bestimmungen in *Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur. II. édition. 1. Theil. p. 71. Man sehe den Schlussparagraph des 4. Bandes.

§. 42.

Umsetzung von Wärme in Arbeit. An den im vorigen Paragraphen bewiesenen Satz, dass Arbeit in Wärme umgesetzt werden kann, schliesst sich nun sofort die Frage, ob auch Wärme in Arbeit umgesetzt werden kann. Finden wir, dass dem so ist, dann muss auch, wenn der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit richtig ist, bei dieser Umsetzung eine der gewonnenen Arbeitsmenge proportionale Wärmemenge verschwinden, und zwar für je 423,5 Arbeitseinheiten eine Wärmeeinheit.

Dass in der That die Wärme Arbeit leisten kann, folgt schon aus den bisher mitgetheilten Erfahrungen; eine Arbeitsleistung durch die Wärme finden wir bei jeder Ausdehnung der Körper; denn da auf der Oberfläche der Körper der Luftdruck ruht, so muss bei einer Vergrösserung des Volumens der äussere Druck um eine gewisse Grösse zurückgeschoben werden. Es wird somit dadurch eine Arbeit geleistet, welche gleich ist dem Produkte aus der Volumvergrösserung des Körpers und dem auf der Oberfläche des Körpers lastenden äussern Drucke. Das ist indess nicht die einzige Arbeit, die geleistet wird, es kommt dazu bei den festen und flüssigen Körpern noch weiter die Aenderung der Abstände der Moleküle; dass wir diese Aenderung in der That als eine Arbeit bezeichnen müssen, ergibt schon die einfache Ueberlegung, dass wir dieselbe Wirkung durch mechanische Kräfte hervorbringen, dass wir durch Zug oder Druck die Körper ausdehnen oder zusammenpressen können, es folgt aber ebenso aus dem Begriffe der Arbeit, da auch hier die Moleküle den zwischen ihnen thätigen Kräften entgegen bewegt werden müssen, somit auf eine gewisse Wegelänge ein Zug ausgeübt werden muss. Es wird somit bei der Ausdehnung aller Körper äussere, und bei jener der festen und flüssigen Körper auch innere Arbeit geleistet. Da wir indess bei der Ausdehnung durch die Wärme immer eine Temperaturerhöhung wahrnehmen, so lässt sich aus dieser nicht schliessen, dass für die Erzeugung der Arbeit eine gewisse Wärmemenge verbraucht wird.

Das ergibt sich aber sofort, wenn man Gase sich ausdehnen lässt; stellt man unter die Glocke einer Luftpumpe ein empfindliches Thermometer, am besten ein Metallthermometer, so sieht man, wie das Thermometer sinkt, sobald man den Raum unter der Glocke mit dem ausgepumpten Stiefel in Verbindung setzt. Von der Seite des Stiefels her ist dann der Druck vermindert, das Gas strömt in denselben ein, bis die verminderte Elasticität des Gases dem verminderten Drucke gleich ist. Bei dieser Ausdehnung schiebt aber das Gas einen gewissen Druck durch eine gewisse Wegelänge zurück, es leistet Arbeit, und dem entsprechend sehen wir seine Temperatur sinken.

Man könnte indess behaupten, dass die Abkühlung, welche wir bei und in Folge der Ausdehnung beobachten, nicht deshalb eintrete, weil mit der Ausdehnung eine Leistung von Arbeit verbunden sei, dass die Wärme also nicht für die Leistung von Arbeit verschwunden sei, sondern dass die Abkühlung andere innere Gründe hätte. Ein einfacher Versuch ist aber im Stande, diese Behauptung zu widerlegen, und strenge zu beweisen, dass in der That die Wärme nur durch die geleistete Arbeit verschwunden ist. Ist

das nämlich richtig, so darf keine Wärme verschwinden, wenn man ein Gas in den luftleeren Raum ausströmen lässt, indem dann von dem sich ausdehnenden Gase keine Arbeit geleistet wird.

Dass in der That bei der Ausdehnung der Luft in den luftleeren Raum keine Wärme verschwindet, hat Joule[1]) durch Versuche gezeigt, welche in ähnlicher Weise schon früher Gay-Lussac angestellt hatte. Er füllte ein kupfernes Gefäss, dessen Capacität 134 Cubikzoll betrug, mit Luft von circa 21 Atmosphären Druck und verband dasselbe durch eine mit einem Hahn verschliessbare Röhre mit einem zweiten Gefässe von gleicher Capacität, welches luftleer gepumpt war. Die verbundenen Apparate legte er dann in ein Wassercalorimeter und öffnete dann den Hahn. War das Gleichgewicht im Innern der Gefässe wieder hergestellt, so zeigte das Calorimeter durchaus keine andere Temperaturänderung, als sie in Folge des Einflusses der Umgebung eintrat. Folgende Tabelle enthält einige der Joule'schen Resultate.

Art des Versuches	Luftdruck	Vol. der compr. Luft in Cub.-Zoll	Temperatur des Zimmers	Temperatur d. Wassers		Temperatur-Aenderung
				zu Anfang	am Ende	
Strahlung	—	—	57,0°	56,085	56,103	0,018 Zun.
Ausdehnung	30,44	2920	57,0	56,103	56,128	0,025 Zun.
Strahlung	—	—	62,0	61,217	61,217	0
Ausdehnung	30,44	2910	62,1	61,222	61,232	0,010 Zun.
Strahlung	—	—	58,5	58,732	58,735	0,003 Zun.
Ausdehnung	30,44	2915	58,6	58,732	58,732	0
Strahlung	—	—	61,3	60,508	60,518	0,010 Zun.
Ausdehnung	30,46	3200	61,3	60,518	60,523	0,005 Zun.
Strahlung	—	—	58,0	58,184	58,187	0,003 Zun.
Ausdehnung	30,50	2880	58,3	58,190	58,190	0

Wie man sieht, hat Joule kein einziges Mal eine Abnahme der Temperatur beobachtet, wie es doch der Fall hätte sein müssen, wenn Ausdehnung der Gase ohne Arbeitsleitung Abkühlung zur Folge hätte; es folgt also aus diesen Versuchen, dass keine Temperaturänderung der Luft eintritt, wenn sie sich in der Weise ausdehnt, dass sie keine mechanische Kraft erzeugt.

Man kann diesen Versuch noch anders auffassen, er ist dann für unsere Behauptung indess ebenso beweisend, wo nicht beweisender; man kann nämlich sagen, dass allerdings in dem ersten Augenblick sich die Luft in den luftleeren Raum ausdehnt, dass dann aber, sobald in das vorher leere Gefäss Luft hinüber geflossen ist, die sich ausdehnende Luft eine gewisse Arbeit durch Compression der übergeflossenen Luft zu leisten hat. Diese Arbeit erzeugt, wie wir vorhin nachgewiesen haben, Wärme; da nun bei diesem Versuche keine Temperaturänderung eintritt, so folgt, dass die sich ausdehnende, Arbeit leistende Luft sich ebenso viel abgekühlt hat, wie die

1) *Joule*, Philosophical Magazin vol. XXVI. Mai 1845. Krönig's Journal Bd. III.

comprimirte Luft sich erwärmt hat; und weiter, dass die sich ausdehnende Luft genau dieselbe Menge Wärme bei der Leistung einer Arbeit verbraucht, wie durch dieselbe aufgewandte Arbeit Wärme erzeugt wird. Wie wir sahen, bedarf es der Aufwendung von 424 Arbeitseinheiten, um eine Wärmeeinheit zu erzeugen; wenn demnach Arbeit durch Ausdehnung eines Gases geleistet wird, so verschwindet für je 424 Arbeitseinheiten eine Wärmeeinheit.

Joule hat für diesen Satz zwei direkte Beweise geliefert; der eine bestand darin, dass er die beiden erwähnten Gefässe in zwei verschiedene Calorimeter einschloss, und wie vorhin aus dem einen die Luft in das andere überströmen liess; es zeigte sich in der That, dass das Calorimeter, in welchem sich die ausdehnende Luft befand, sich um genau ebenso viel abkühlte, wie das andere, in welchem die Luft comprimirt wurde, sich erwärmte.

Der zweite direkte Beweis bestand darin, dass er das in einem Calorimeter befindliche, mit comprimirter Luft angefüllte Gefäss mit einem in einer pneumatischen Wanne stehenden, mit Wasser gefüllten Cylinder in Verbindung setzte. den letztern aus dem Compressionsgefässe mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre füllte, das Volumen der Luft genau maass, und die Temperaturerniedrigung bestimmte, welche das Calorimeter bei dieser Gelegenheit erfuhr. So fand er bei einer Versuchsreihe, dass bei dem Ausströmen von 2723 Cubikzoll Luft bei dem Barometerstande von 30,13 Zoll engl. Quecksilber in der angegebenen Weise 4,085 Wärmeeinheiten (als Einheit 1 Pfund engl. und 1^0F. genommen) verbraucht waren. Die geleistete Arbeit ist in diesem Falle gleich derjenigen, welche den auf 1 Quadratzoll lastenden Druck der Atmosphäre um 2723 Zoll zurückschiebt, also gleich 3352 Fusspfund. Für jede verbrauchte Wärmeeinheit ist also eine Arbeit von

$$\frac{3352}{4{,}085} = 820 \text{ Fusspfund}$$

geleistet worden. In den von uns gewählten Einheiten, Meter, Kilogramm und 1^0C. erhalten wir daraus 449,88 Kilogrammometer.

Die ausgedehnteste Benutzung der Wärme zur Arbeitserzeugung geschieht in den Dampfmaschinen, in welchen die Wärme die einzige Triebkraft ist, alle Arbeit, welche geleistet wird, von Wärme herrührt.

Auf die Theorie der Dampfmaschine können wir an dieser Stelle nicht eingehen, wir begnügen uns deshalb mit der Bemerkung, dass auch dort der treibende Dampf, nach den Versuchen von Hirn[1]) eine der gewonnenen Arbeitsmenge proportionale Wärmemenge verliert, und dass nach der Berechnung der Hirn'schen Versuche durch Clausius[2]) jeder verschwundenen Wärmeeinheit die gewonnene Arbeitsmenge

413 Kilogrammometer

---

1) *Hirn*, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur présentées à la société de physique de Berlin. Colmar 1858. Théorie mécanique de la chaleur. I. Theil. p. 36 ff.

2) *Clausius*, Bericht über die Untersuchung von Hirn, abgedr. in den „Fortschritten d. Physik im Jahre 1855", dargest. von der physikal. Gesellschaft zu Berlin. 1858.

entspricht, eine Zahl, welche bei der Schwierigkeit der Beobachtungen an Maschinen von 100 und mehr Pferdekräften, an denen Hirn beobachtete, als so vollkommen übereinstimmend mit den auf andern Wegen erhaltenen Zahlen betrachtet werden muss, dass sie den vollgültigsten Beweis dafür liefert, dass der Verbrauch einer Wärmeeinheit ebenso viel Arbeit liefert, als zur Erzeugung einer Wärmeeinheit aufgewandt werden muss.

Damit ist dann schliesslich unsere Folgerung aus dem Princip der Erhaltung der Kraft, der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit bewiesen; die in einem Körper vorhandene oder ihm zugeführte Wärme repräsentirt uns darnach eine gewisse Quantität lebendiger Kraft und kann durch dieselbe gemessen werden; ebenso können wir aber auch Arbeit durch die Wärmemenge messen, durch welche sie erzeugt werden kann. Bezeichnet F eine gewisse Arbeitsmenge, A den Wärmewerth der Arbeitseinheit, so ist

$$Q = AF$$

der Wärmewerth der Arbeit F, und

$$\frac{Q}{A} = F$$

der Arbeitswerth der Wärmemenge Q. Würde man die Arbeit anstatt nach gewöhnlichem mechanischen Maasse, nach Kilogrammometern, durch jene Arbeit messen, welche einer Wärmeeinheit äquivalent ist, also

$$A \,.\, F = W$$

setzen, so gehen obige Gleichungen über in die Form

$$Q = W.$$

Die so gemessene Arbeit nennt Clausius[1]) Werk, und mit dieser Bezeichnung können wir den Satz dahin aussprechen, dass Wärme und Werk einander gleich sind.

§. 43.

Folgerungen aus dem Satze der Aequivalenz von Wärme und Arbeit. Ableitung der demselben entsprechenden Gleichungen. Nachdem wir in den letzten Paragraphen die Wärme als einen Bewegungszustand erkannt und gesehen haben, dass uns eine gegebene Quantität Wärme eine gewisse Arbeitsmenge repräsentirt oder einem gewissen Werk gleich ist, können wir jetzt an die Frage herantreten, welchen Einfluss die Wärme haben kann, wenn sie in einen Körper eintritt. Die Beantwortung dieser Frage wird uns zugleich zeigen, worauf wir bei unsern weitern Untersuchungen über das Verhalten der Körper der Wärme gegenüber unsere Aufmerksamkeit zu richten haben.

Da die Wärme eine bestimmte Form von lebendiger Kraft ist, so wird sie beim Eintreten in einen Körper entweder die in demselben vorhandene lebendige Kraft der Molekularbewegung vermehren oder sie wird eine gewisse Arbeit leisten, oder sie wird beides gleichzeitig thuen, das heisst

---

1) *Clausius*, Abhandl. zur mechan. Wärmetheorie I. p. 283.

ein Theil wird die lebendige Kraft der Molekularbewegung vergrössern, und ein Theil in Arbeit umgesetzt werden. Im Allgemeinen wird letzterer Fall eintreten, da wir in den meisten Fällen gleichzeitig eine Temperaturerhöhung und eine Ausdehnung der Körper in Folge von Wärmezufuhr beobachten. Die Temperaturerhöhung der Körper ist aber nichts anderes als eine Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, und die Ausdehnung ist im Allgemeinen mit äusserer Arbeit verbunden, da sich alle Körper unter dem Drucke der Atmosphäre befinden. Neben dieser äussern Arbeit wird aber im Allgemeinen beim Eintreten der Wärme in einen Körper auch noch eine innere Arbeit geleistet. Dass bei den festen und flüssigen Körpern schon bei der Ausdehnung eine solche innere Arbeit geleistet werden muss, ergaben bereits die im vorigen Paragraphen gemachten Bemerkungen. In einem gegebenen Körper haben bei einer bestimmten Temperatur die Moleküle gewisse mittlere Abstände, das heisst, wenn sie um gewisse Gleichgewichtslagen hin und her schwingen, so haben diese Gleichgewichtslagen gewisse durch die gegenseitigen Anziehungen und Abstossungen bedingte Abstände. Die in den Körper eintretende Wärme vergrössert nun nicht allein die Amplituden der Schwingungen, vermehrt somit nicht nur die lebendige Kraft der Molekularbewegung, sondern vergrössert auch die mittlern Abstände der Moleküle. Da nun die zwischen den Molekülen thätige abstossende Kraft bei einer Entfernung der Moleküle rascher abnimmt als die anziehende, so ist die Vergrösserung der Abstände bedingt durch die Ueberwindung der Anziehungen, somit durch Arbeitsleistung. Ausser dieser kann aber noch eine weitere Arbeit durch Umlagerung der Moleküle geleistet werden, wie sie besonders hervorragend bei dem Uebergange aus dem festen in den flüssigen oder aus diesem in den dampfförmigen Zustand eintritt.

Wir können uns nun für alle Körper einen Zustand der absoluten Ruhe der Moleküle denken, ein Zustand, den wir nach unserer Auffassung der Wärme als einen wärmelosen bezeichnen müssen. Wird der Körper von da aus auf irgend eine bestimmte Temperatur erwärmt, so hat die Wärme, abgesehen von der äussern Arbeit, einen gewissen Betrag von innerer Arbeit geleistet, indem sie einmal den Molekülen eine gewisse Bewegungsgeschwindigkeit, also eine gewisse lebendige Kraft ertheilt hat, die wir mit W bezeichnen wollen, und indem sie die Moleküle den Anziehungen entgegen auseinandergetrieben oder umgelagert hat. Wir wollen diese letztere Arbeit mit J bezeichnen. Die Summe dieser beiden Arbeiten oder

$$U = W + J$$

ist in dem Körper aufgespeichert, wie die Arbeit, welche wir zur Hebung einer Last aufwenden, in der gehobenen Last vorhanden ist, und wir können sie wenigstens ideell in der Form von Wärme wieder gewinnen, wenn wir den Körper bis zum wärmelosen Zustand abkühlen. Diese Summe U gibt uns einen gewissen innern Kraftvorrath, sie wird deshalb von Kirchhoff[1]) als die Wirkungsfunction, von Thomson[2]) als die mechanische Energie eines

---

1) *Kirchhoff*, Poggend. Ann. Bd. CIII. p. 179.
2) *Thomson*, Philos. Magazin. Series IV. vol. IX.

Körpers in einem gegebenen Zustande, und von Clausius[1]) kurz als die Energie eines Körpers bezeichnet. Von den beiden Theilen, welche die Energie des Körpers ausmachen, ist die lebendige Kraft W wirklich als Wärme in dem Körper enthalten, Clausius bezeichnet sie deshalb als Wärmeinhalt, während der andere Theil als wirklich geleistete innere Arbeit in dem Körper vorhanden ist, Clausius nennt ihn deshalb den Werkinhalt.

Die Energie eines Körpers ist uns ihrer Grösse nach durchaus unbekannt, da wir die mögliche Zurückführung in den wärmelosen Zustand nicht wirklich vornehmen können; das aber können wir von der Energie eines Körpers aussagen, dass sie durch das Volumen desselben uud durch seine Spannung vollständig bestimmt ist. Denn jede Erwärmung eines Körpers bedingt eine Aenderung des Volumens oder der Spannung oder beides zugleich. Bei den festen und flüssigen Körpern tritt in den gewöhnlichen Verhältnissen, wenn sie sich frei ausdehnen, nur eine Veränderung des Volumens ein, aber schon wenn eine Flüssigkeit in einem Gefässe fest eingeschlossen ist, tritt, wenn die Ausdehnung des Gefässes kleiner ist als die der Flüssigkeit, eine starke Vermehrung der Spannung ein. In welcher Weise die Energie von Spannung und Volumen abhängt, wissen wir im Allgemeinen nicht, nur für den vollkommenen Gaszustand ist uns durch das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz diese Abhängigkeit gegeben, in welcher Weise, werden wir im nächsten Kapitel zeigen. Um deshalb U in seiner Abhängigkeit von dem Volumen v und der Spannung p eines Körpers darzustellen, müssen wir uns mit der allgemeinen Bezeichnung

$$U = f(v, p)$$

begnügen.

Gehen wir nun von einem bestimmten Zustande eines Körpers aus, und führen ihm eine, zunächst als unendlich klein vorausgesetzte Wärmemenge dQ zu, so erhält derselbe einen Energiezuwachs dU und ausserdem wird derselbe im Allgemeinen eine äussere Arbeit dL leisten. Bezeichnet nun A den Wärmewerth der Arbeitseinheit, also nach Joule in runder Zahl $\frac{1}{424}$, so erhalten wir die Gleichung

$$dQ = A(dU + dL) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Den Energiezuwachs können wir nun sofort als aus zwei Theilen zusammengesetzt ansehen, aus dem der Volumvergrösserung dv und aus dem der Druckvergrösserung dp entsprechenden. Denn indem wir U als eine Function von p und v bezeichnen, setzen wir voraus, dass die eine der beiden Grössen ganz unabhängig von der andern ist, dass wir jede willkürlich ändern können, wie es ja auch der Fall ist. Dann aber ist die Veränderung von U einfach gleich der Summe der beiden Aenderungen, welche es erfahren würde, wenn einmal p ohne v, das andere Mal v ohne p sich änderte, oder

$$dU = f(v + dv, p) - f(v, p) + f(v, p + dp) - f(v, p).$$

Bezeichnen wir nun

$$f(v + dv, p) - f(v, p) = \frac{df}{dv} \cdot dv$$

1) *Clausius*, Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie I. p. 281.

$$f(v, p + dp) - f(v, p) = \frac{df}{dp} \cdot dp,$$

so wird

$$dU = \frac{df}{dv} dv + \frac{df}{dp} dp$$

und setzen wir jetzt

$$\frac{df}{dp} = X, \frac{df}{dv} = Z,$$

so wird schliesslich

$$dU = Xdp + Zdv.$$

Zwischen den beiden Functionen X und Z lässt sich sofort noch eine Beziehung ableiten, welche sich aus der Art ihrer Entstehung unmittelbar ergibt. Es ist

$$X = \frac{f(v, p + dp) - f(v, p)}{dp},$$

somit eine Function von p und v. Lassen wir in dieser jetzt v um dv wachsen und bezeichnen den Zuwachs, welchen X in Folge dessen erfährt, mit $\frac{dX}{dv} dv$, so wird

$$\frac{dX}{dv} = \frac{1}{dv \, . \, dp} \left\{ f(v + dv, p + dp) - f(v, p + dp) - f(v + dv, p) + f(v, p) \right\}.$$

Ganz in derselben Weise erhalten wir für $\frac{dZ}{dp}$

$$\frac{dZ}{dp} = \frac{1}{dp \, dv} \left\{ f(v + dv, p + dp) - f(v + dv, p) - f(v, p + dp) + f(v, p) \right\},$$

somit

$$\frac{dX}{dv} = \frac{dZ}{dp},$$

eine Beziehung, welche wir demnächst zur Ableitung weiterer Gleichungen benutzen werden.

Die äussere Arbeit dL hängt ab von dem äussern Drucke, der auf dem Körper lastet und der Volumänderung des Körpers; für den äussern Druck wollen wir nun stets annehmen, dass er an allen Punkten normal gegen die Oberfläche des Körpers wirke, und dass er in jedem Augenblicke der Spannung p gleich sei, so dass also in jedem Augenblicke Gleichgewicht zwischen dem innern und äussern Drucke sei. Die Betrachtung dieses speciellen Falles genügt für alle von uns noch zu besprechenden Erscheinungen. In dem Falle können wir bei der durch die Zufuhr der unendlich kleinen Wärmemenge dQ stattfindenden unendlich kleinen Ausdehnung dv den Druck p als constant betrachten, und die dann geleistete äussere Arbeit ist gleich dem Produkte aus dem auf der Oberfläche des Körpers lastenden Drucke und der Grösse, um welche dieser Druck zurückgeschoben ist. Bezeichnen wir nun die Oberfläche des Körpers mit O, so ist der Druck auf dieselbe, da p der auf der Einheit der Oberfläche lastende Druck ist, gleich $O \, . \, p$; ist nun die Oberfläche des Körpers um die Strecke ds zurückgeschoben, so ist die geleistete Arbeit

$$dL = p \, . \, O \, . \, ds.$$

In diesem Ausdrucke ist nun $Ods = dv$, gleich der Volumvergrösserung des Körpers und damit

$$dL = p \,.\, dv.$$

Setzen wir die so für dU und dL erhaltenen Werthe in die Gleichung 1) für dQ, so wird

$$dQ = A\,\{X\,dp + Zdv + pdv\} \;\ldots\; 2).$$

Bisher haben wir vorausgesetzt, dass die Wärmezufuhr und die dadurch erzeugte Aenderung des Körpers unendlich klein sei; die Wärmemenge Q, welche zu einer endlichen Aenderung erfordert wird, durch welche das Volumen v_1 in v_2, der Druck p_1 in p_2 übergeht, erhalten wir nun durch die als Integration bezeichnete Summirung aller der unendlich vielen unendlich kleinen Werthe von dQ, welche stetig zufliessend nach und nach im Körper die betreffende Aenderung eintreten lassen. Da nun

$$X\,dp + Z\,dv = dU$$

der jeder Wärmemenge dQ entsprechende Energiezuwachs ist, so ist die zur Energieänderung des Körpers nothwendige Wärmemenge gleich der Differenz der Energie im Anfangs- und Endzustand multiplicirt mit A, oder

$$A\,\{f(v_2, p_2) - f(v_1, p_1)\}\cdot$$

Die zur äussern Arbeit nöthige Wärmemenge ist gleich der Summe aller Werthe $p\,.\,dv$, wenn v von v_1 bis v_2 und gleichzeitig p von p_1 bis p_2 wächst, wir können dieselbe bezeichnen

$$A\int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

so dass wir für Q erhalten

$$Q = A\,\{f(v_2, p_2) - f(v_1, p_1)\} + \int_{v_1}^{v_2} p\,dv\}\cdot$$

Die letzte Summe in diesem Ausdruck hängt wesentlich davon ab, in welcher Weise die Spannung p sich gleichzeitig mit dem Volumen ändert, und damit hängt die Wärmemenge Q, welche dem Körper bei dem Uebergange aus einem Zustande in den andern zugeführt werden muss, wesentlich von dem Wege ab, auf welchem der Uebergang stattfindet. Ein Beispiel wird diesen Unterschied klar hervortreten lassen. Wir denken uns ein Volumen v_1 eines unter dem Drucke p_1 stehenden Gases, und wir wollen untersuchen, welche Wärmemenge muss demselben zugeführt werden, um es auf das Volum v_2 zu bringen, welches ebenfalls unter dem Drucke p_1, etwa dem einer Atmosphäre stehen soll. Wir können nun zunächst so verfahren, dass wir das Gas sich frei ausdehnen lassen, also unter constantem Druck, dann ist p_1 auf dem ganzen Wege dasselbe, und die äussere Arbeit ist $p_1\,(v_2 - v_1)$. Ist die Anfangstemperatur des Gases t_1, die Endtemperatur t_2, und nennen wir die der gesteigerten Energie für jeden Temperaturgrad entsprechende Wärmemenge E, so ist

$$Q = E\,(t_2 - t_1) + A\,p_1\,(v_2 - v_1).$$

Wir können aber zweitens, indem wir p zunächst stetig abnehmen lassen, das Gas sich bis v_2 ausdehnen lassen und dabei so viel Wärme zuführen, dass die Temperatur stets dieselbe t_1 bleibt, und dann ohne Volumänderung erwärmen, bis der Druck wieder gleich p_1 ist. Während der ersten Ausdehnung ändert sich, da die Temperatur constant bleibt, der Druck nach dem Mariotte'schen Gesetze, so dass in jedem Momente der dem erreichten Volumen v entsprechende Druck gegeben ist aus

$$p \cdot v = p_1 \cdot v_1$$

$$p = \frac{p_1 \cdot v_1}{v}.$$

Damit wird dann

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv = p_1\, v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v},$$

also, wie wir schon früher zeigten,

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv = p_1\, v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Bei der schliesslichen Erwärmung von t_1 auf t_2 wird keine Arbeit geleistet; da nun die dem Energiezuwachse entsprechende Wärmemenge dieselbe ist, erhalten wir jetzt die Wärmemenge

$$Q_1 = E\,(t_2 - t_1) + p_1\, v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Man könnte drittens die Gasmenge bei constantem Volumen auf die Temperatur t_2 erwärmen und sie dann bei abnehmendem Drucke unter Zufuhr der zum Constanthalten der Temperatur nöthigen Wärmemenge sich bis zum Volumen v_2 ausdehnen lassen. Bei der ersten Erwärmung ist keine äussere Arbeit geleistet, die bei der Ausdehnung geleistete erhalten wir wieder durch Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes. Bei Ausfüllung des Volumens v_2 hat das Gas die Spannung p_1, deshalb ist jetzt während der Ausdehnung

$$p \cdot v = p_1 \cdot v_2$$

$$p = p_1 \cdot v_2 \cdot \frac{1}{v},$$

somit

$$\int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1\, v_2 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1\, v_2 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

und damit

$$Q_2 = E\,(t_2 - t_1) + p_1\, v_2 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

In allen drei Fällen ist das Gas durch Zufuhr einer gewissen Wärmemenge von genau demselben Anfangszustand auf genau denselben Endzustand gebracht worden, da aber die zwischen diesen Zuständen liegenden Aenderungen nicht in allen drei Fällen gleich waren, ist die zu der Ueberführung gebrauchte Wärme wesentlich verschieden.

Schreiben wir die Gleichung (2) in der Form

$$dQ = A\,(X\,dp + (Z + p)\,dv)$$

und setzen

$$Z + p = Y$$

$$dQ = A\,(Xdp + Ydv),$$

so erkennt man, dass die zuzuführende Wärmemenge durch die Druck- und Volumänderungen bedingt ist. In dieser Form werden wir die Gleichung öfter vorfinden, in welcher wir dann X und Y als Functionen von v und p aufzusuchen haben, um dQ zu bestimmen. Eine Beziehung zwischen X und Y ergibt sich schon aus der Ableitung derselben. Lassen wir in Y die veränderliche p um dp wachsen, so ist der Zuwachs von Y

$$\frac{dY}{dp}\,dp = \frac{dZ}{dp}\,dp + dp$$

$$\frac{dY}{dp} = \frac{dZ}{dp} + 1.$$

Nun ist, wie wir vorhin zeigten,

$$\frac{dX}{dv} = \frac{dZ}{dp},$$

somit

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = 1 \;\ldots\ldots \text{I)}$$

eine Gleichung, welche man als die erste Hauptgleichung der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet, und welche zuerst von Clausius abgeleitet ist[1]). Man kann sie als den analytischen Ausdruck des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit betrachten, indem sie zeigt, dass die einem Körper zuzuführende Wärme nicht allein von der Aenderung des Körperzustandes, sondern auch davon abhängt, ob und welche Arbeit bei dieser Aenderung geleistet worden ist.

Die Bedeutung dieser Gleichung wird hervortreten, wenn wir im nächsten Kapitel die Wirkungen der Wärme auf die Körper experimentell zu untersuchen beginnen.

§. 44.

Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Wir haben bisher aus dem Princip von der Erhaltung der Kraft den Satz abgeleitet, dass einer gegebenen Wärmemenge eine gewisse Arbeit aequivalent oder dass dieselbe einem bestimmten Werk gleich ist; wir haben dann weiter auch den Nachweis geliefert, dass in der That die

---

1) Die erste Hauptgleichung in der Form für Gase und Dämpfe wurde von *Clausius* in seiner ersten Abhandlung Poggend. Ann. Bd. LXXIX abgeleitet, in allgemeiner aber anderer Form wie oben Poggend. Ann. Bd. XCIII, in obigen und verschiedenen andern Formen Poggend. Ann. Bd. CXXV. Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie. Abhandl. I, IV, IX. Obige Ableitung schliesst sich an die von *Zeuner* in dessen vortrefflichem Buche: „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, zweite Auflage. Leipzig 1866.“

Wärme auch in Arbeit umgesetzt werden kann, oder dass das der Wärme gleiche Werk gewonnen werden kann. Untersuchen wir nun die Umstände näher, unter welchen wir Wärme in Werk verwandeln können, so zeigt uns die Erfahrung, dass dies nur dann geschehen kann, wenn wir Wärme aus einem wärmern Körper in einen kältern Körper überführen, oder auch allgemeiner ausgedrückt, indem wir Wärme höherer Temperatur in solche niederer Temperatur verwandeln. Es zeigt sich das ganz allgemein; der einfachste Fall einer Verwandlung von Wärme in Werk ist die Ausdehnung der Körper, ja hierauf können wir sämmtliche Arbeitsleistungen der Wärme zurückführen, diese tritt aber im Allgemeinen nur ein, wenn wir einem gegebenen Körper Wärme zuführen; allerdings können sich die Körper ohne Wärmezufuhr ausdehnen, wenn man den auf ihnen lastenden Druck vermindert, und auch bei dieser Ausdehnung wird durch Zurückschiebung des Druckes Arbeit geleistet, indess tritt dann stets eine Abkühlung des Körpers ein, es wird Wärme höherer Temperatur in solche niedrigerer Temperatur verwandelt.

Wir werden demnach annehmen dürfen, dass es im Wesen der Wärme begründet ist, dass ihre Umsetzung in Werk nur bei dem Uebergange aus wärmern zu kältern stattfinden kann; es fragt sich daher, ob zwischen der Menge der umsetzbaren Wärme und der übergehenden Wärme eine bestimmte Beziehung besteht, ob wir die gesammte überfliessende Wärme in Arbeit verwandeln können oder nur einen Theil und welchen Theil.

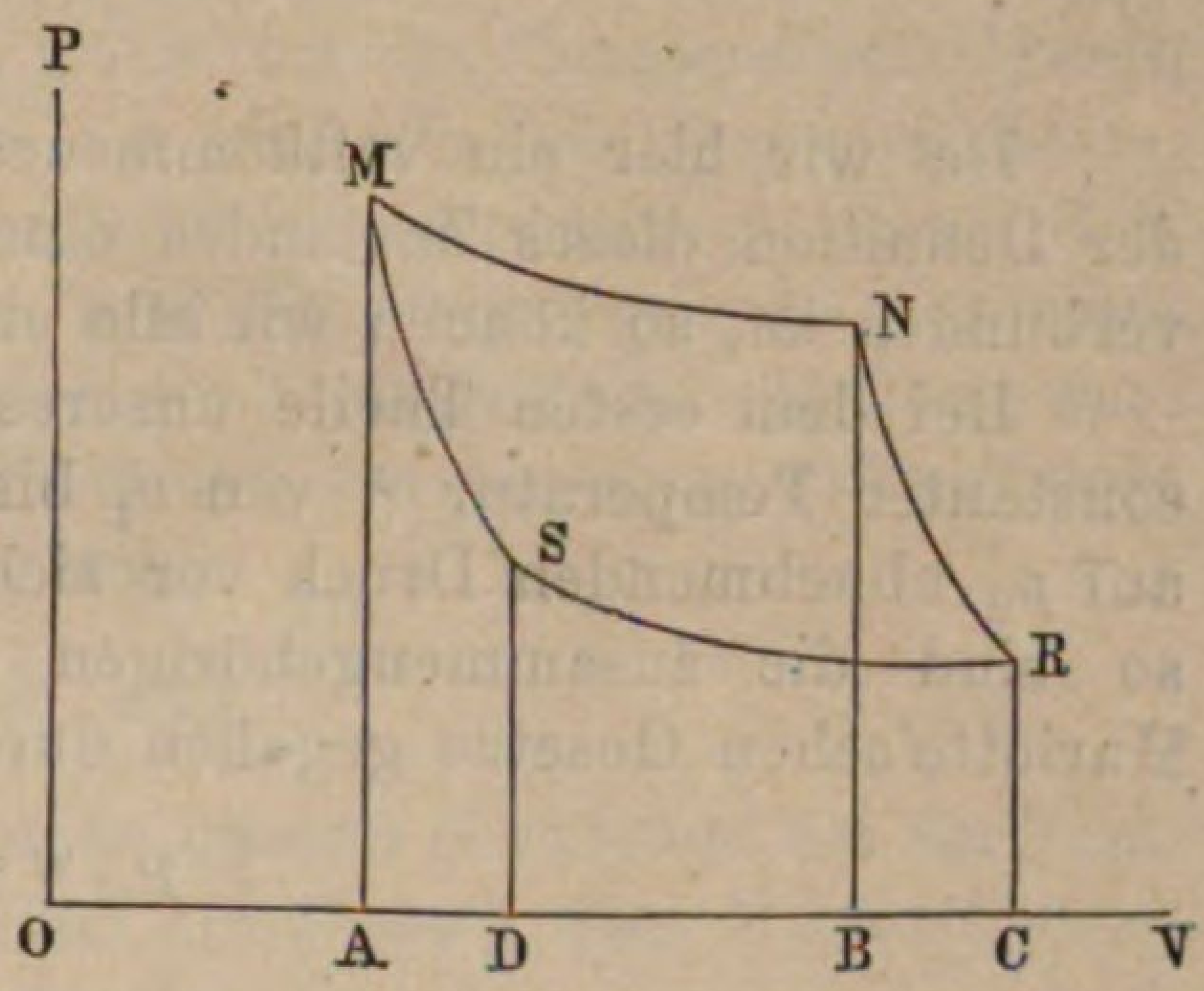
Um diese Frage untersuchen zu können, müssen wir eine solche Form der Umwandlung anwenden, bei welcher lediglich äussere Arbeit geleistet wird, da wir nur diese exakt messen und mit der Wärme, welche bei dem ganzen Vorgange ins Spiel kommt, vergleichen können. Dazu ist es nothwendig, dass wir den Körper, der die Wärme in Werk verwandeln soll, eine solche Reihe von Veränderungen durchlaufen lassen, dass er am Ende derselben wieder genau in demselben Zustande ist wie anfangs, so dass also seine Energie wieder genau denselben Werth hat. Würde dann auch im Laufe des ganzen Processes an einer Stelle ein Theil der zugeführten Wärme zur Vermehrung der Energie gebraucht sein, so würde an einer andern Stelle genau dieselbe Wärmemenge durch eine Verminderung der Energie wieder hervorgetreten sein. Wir können demnach in einem solchen Falle sicher sein, dass sämmtliche gewonnene Arbeit äussere Arbeit ist, und können deshalb dann die gewonnene Arbeitsmenge mit der übergeführten Wärmemenge vergleichen. Gleichzeitig müssen wir den Process so führen, dass dabei die Wärme möglichst günstig verwerthet werde, dass nicht durch Leitung oder Strahlung Wärme nach aussen hin verloren gehe; denn die so verlorene Wärmemenge ist zur Umsetzung der Wärme in Werk nicht erforderlich, sie würde deshalb das Verhältniss der umsetzbaren Wärme zu der ins Spiel tretenden alteriren.

Ein solcher Process ist der von S. Carnot[1]) erdachte einfache Kreisprocess. Denken wir uns die Gewichtseinheit eines vollkommenen Gases,

1) *S. Carnot,* Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824.

deren Volumen v_1 sei, welche unter dem Drucke p_1 stehe und deren Temperatur t_1 sei. Stelle uns Fig. 63 OA das Volumen dieses Gases und AM die Spannung dieses Gases dar. Die Gasmasse sei gleichzeitig in Verbindung mit einer Wärmequelle, deren Temperatur ebenfalls t_1 sei, und die wir uns derartig beschaffen denken, dass wenn auch die Gasmasse ihr Wärme entzieht, doch ihre Temperatur sich nicht ändert. Nun nehme der Druck p_1 unendlich wenig ab, so dass das Gas sich ausdehnen kann und diese Abnahme des Druckes dauere fort, stets in der Weise, dass der Druck, der auf dem Gase lastet, nur um unendlich wenig kleiner sei als die Spannung des Gases, bis das Volumen des Gases v_2 oder gleich OB Fig. 63 sei, und der Druck auf p_2 gleich BN abgenommen habe. Da das Gas Arbeit leistet, welche für die Volumzunahme dv gleich pdv ist, so wird die Ausdehnung im ersten Moment eine Temperaturerniedrigung zur Folge haben, dieselbe wird aber von der Wärmequelle, deren Temperatur t_1 ist, sofort ausgeglichen, so dass die Temperatur des Gases constant gleich t_1 bleibt.

Fig. 63.



Nachdem das Gas das Volumen v_2 erreicht hat, werde es von der Wärmequelle entfernt, und nun lasse man es sich bis zu einem Volumen v_3 gleich OC ausdehnen, ohne dass ihm Wärme zugeführt wird, wobei wir gleichzeitig voraussetzen, dass das Gas keine Wärme nach aussen verliere. Bei dieser Ausdehnung nimmt die Spannung des Gases bis auf $p_3 = CR$ ab, und da das Gas auch hier äussere Arbeit leistet, so sinkt seine Temperatur auf t_2.

Nun werde das Gas wieder mit einem unendlich grossen Körper in Verbindung gebracht, dessen Temperatur gleich t_2 sei, und dann werde es bis zu einem Volumen v_4 gleich OD comprimirt. Durch die Compression wird in dem Gase Wärme erzeugt; da aber dasselbe mit dem Körper von der Temperatur t_2 in Verbindung steht, so wird die gesammte erzeugte Wärme auf diesen zweiten Körper abgeleitet, und die Temperatur des Körpers bleibt constant. Die Spannung des Gases wächst bei dieser Compression auf $p_4 = DS$ nach dem Mariotte'schen Gesetze.

Das Volumen v_4 soll so gewählt sein, dass, wenn wir nach Erreichung desselben den Körper von der Temperatur t_2 entfernen und nun das Gas, ohne dass Wärme entweichen kann, auf das Volumen $v_1 = OA$ comprimiren, dass dann auch die Spannung des Gases wieder gleich p_1, somit seine Temperatur, welche in Folge der Compression steigt, wieder t_1 wird. Dadurch ist das Gas wieder genau in dem frühern Zustand, seine Energie ist genau die anfängliche.

Es ist aber bei diesem Processe Wärme in Arbeit umgewandelt, und die Umwandlung dadurch ermöglicht, dass durch Vermittlung der Gasmasse der ersten Wärmequelle von der Temperatur t_1 eine gewisse Wärmemenge entzogen ist, deren nicht in Arbeit verwandelter Theil dann an den Körper

von der Temperatur t_2 abgegeben ist. Nennen wir die erstere Wärmemenge Q_1, die zweite Q_2, so fragt es sich jetzt, welche Beziehung besteht für das Verhältniss

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Da wir hier ein vollkommenes Gas voraussetzen, bei welchem nach der Definition dieses Zustandes eine Ausdehnung nicht mit innerer Arbeit verbunden ist, so können wir alle einzelnen Wärmemengen berechnen.

Bei dem ersten Theile unseres Kreisprocesses dehnt sich das Gas bei constanter Temperatur t_1 von v_1 bis v_2 aus und schiebt dabei den von p_1 auf p_2 abnehmenden Druck vor sich her; da die Temperatur constant ist, so sind die zusammengehörigen Drucke p und Volumen v nach dem Mariotte'schen Gesetze gegeben durch

$$p \cdot v = p_1 \cdot v_1$$

$$p = p_1 \cdot v_1 \cdot \frac{1}{v},$$

die von dem Gase geleistete äussere Arbeit ist somit

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv = p_1\, v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1\, v_1 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Da nun die Energie des Gases in Folge der Constanz der Temperatur dieselbe ist, so ist die in diesem Theile des Processes zuzuführende Wärmemenge Q_1 einfach gleich

$$Q_1 = A \cdot p_1\, v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1},$$

wenn wie immer A den Wärmewerth der Arbeitseinheit bedeutet.

In ganz ähnlicher Weise erhalten wir den Werth von Q_2; derselbe ist gleich der Wärmemenge, welche bei der Compression des Gases von v_3 auf v_4 bei constanter Temperatur t_2 erzeugt ist. Auch hier ist der bei der Compression in jedem Momente aufgewandte Druck gegeben durch

$$p\, v = p_3\, v_3$$

$$p = p_3\, v_3 \cdot \frac{1}{v}.$$

Die in jedem Momente geleistete Arbeit ist, da einer Compression von dv, also der Volumzunahme $-\, dv$ die Arbeit $p \,.\, dv$ entspricht,

$$-\int_{v_3}^{v_4} p\, dv = -\, p_3\, v_3 \int_{v_3}^{v_4} \frac{dv}{v} = p_3\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_3}{v_4}$$

somit

$$Q_2 = A\ p_3 .\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_3}{v_4}.$$

Um die beiden Wärmemengen mit einander vergleichen zu können, müssen wir zunächst die beiden Verhältnisse $\frac{v_3}{v_4}$ und $\frac{v_2}{v_1}$ mit einander vergleichen.

Das Volumen v_3 des Gases ist dasjenige, zu welchem v_2 sich ausdehnte, als es ohne Wärmezufuhr unter Leistung äusserer Arbeit seine Temperatur von t_1 zu t_2 erniedrigte. Die gesammte äussere Arbeit wurde deshalb hier durch die Energieverminderung des Gases geleistet. Ist deshalb die Wärmemenge, welche der Energieänderung des Gases bei der Temperaturänderung von 1^0 entspricht, gleich E, so ist die bei einer Temperaturerniedrigung von t auf $t - dt$ in äussere Arbeit verwandelte Wärmemenge gleich $-Edt$, wo wir das negative Vorzeichen schreiben, weil die Temperatur des Gases bei der Arbeitsleistung sich erniedrigt. Ist der der Temperatur t entsprechende Druck des Gases p, so ist die bei der Ausdehnung des Gases um dv geleistete Arbeit $p\,dv$, wir haben daher die Gleichung

$$-Edt = A\,.\,p\,dv.$$

Bezeichnen wir nun Druck und Volumen unserer Gasmenge bei der Temperatur 0^0 mit p_0 und v_0, so sind dieselben bei t^0 nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze gegeben durch

$$pv = p_0\,v_0\,(1 + \alpha t) = \alpha p_0\,v_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = \frac{p_0\,v_0}{a}\,(a + t),$$

somit p in seiner Abhängigkeit von v und t

$$p = \frac{p_0\,v_0}{a} \cdot \frac{a + t}{v}.$$

Setzen wir diesen Werth von p in unsere Gleichung, indem wir gleichzeitig $\frac{p_0\,v_0}{a} = r$ setzen, so wird

$$-Edt = Ar \cdot (a + t)\,\frac{dv}{v}$$

$$-E \cdot \frac{dt}{a + t} = Ar \cdot \frac{dv}{v}.$$

Bilden wir nun auf der linken Seite die Summe aller Werthe von t_1 bis t_2, auf der rechten aller Werthe von v_2 bis v_3, so erhalten wir die Beziehung zwischen der Volumänderung von v_2 zu v_3 und der dabei gleichzeitig stattfindenden Temperaturänderung. Dieselbe wird, wie wir schon häufig sahen,

$$-E \cdot \log\text{nat}\,\frac{a + t_2}{a + t_1} = Ar \cdot \log\text{nat}\,\frac{v_3}{v_2}$$

oder

$$\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{-\frac{Ar}{E}} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{\frac{Ar}{E}}.$$

Ganz in derselben Weise erhalten wir das Verhältniss $\frac{v_4}{v_1}$, da v_4 in v_1 übergeht, indem wir das Gas comprimiren, ohne dass Wärme zugeführt oder abgeführt wird, bis die Temperatur von t_2 auf t_1 gestiegen ist, es wird

$$\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{\frac{Ar}{E}}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt nun

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4},$$

somit auch

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Damit wird die Wärmemenge

$$Q_2 = A \cdot p_3\, v_3 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

und damit weiter

$$Q_1 - Q_2 = A\,(p_1\, v_1 - p_3\, v_3) \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

und

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{p_1\, v_1 - p_3\, v_3}{p_1\, v_1}.$$

Dass in der That hier nur die Wärmemenge $Q_1 - Q_2$ in Arbeit verwandelt ist, ergibt sich auch aus einer direkten Berechnung der gewonnenen Arbeit. Die von dem Gase geleistete äussere Arbeit ist Fig. 63 durch die beiden Flächen $AMNB + BNRC$, die in das Gas übertragene Arbeit durch $CRSD + DSMA$ gegeben. Die wirklich hierbei aus Wärme gewonnene Arbeit ist somit durch die Fläche

$$SMNR = AMNB + BNRC - CRSD - DSMA$$

gegeben. Von den 4 Gliedern der rechten Seite, welche die gewonnene Arbeit uns liefern, haben wir das erste und dritte schon bestimmt; es sind

$$AMNB = p_1\, v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1\, v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

$$CRSA = -\, p_3\, v_3 \int_{v_3}^{v_4} \frac{dv}{v} = p_3\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_3}{v_4} = p_3\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Um das zweite und vierte Glied zu erhalten, müssen wir die Summen

$$\int_{v_2}^{v_3} p\, dv \text{ und } - \int_{v_4}^{v_1} p\, dv$$

aufsuchen, und zu dem Ende das bei dieser Ausdehnung an jeder Stelle stattfindende Verhältniss zwischen p und v bestimmen. Wie wir nun vorhin ableiteten, besteht zwischen v_2 und v_3 das Verhältniss

$$\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{\frac{Ar}{E}}.$$

Bezeichnen wir nun irgend ein zwischen v_2 und v_3 liegendes Volumen mit v, und die Temperatur, welche das Gas besitzt, wenn es sich von v_2 bis v ausgedehnt hat, mit t, so muss hiernach zwischen v_2 und v die Beziehung bestehen

$$\frac{a+t}{a+t_1} = \left(\frac{v_2}{v}\right)^{\frac{Ar}{E}}$$

Nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz ist nun

$$p_2\,v_2 = \frac{p_0\,v_0}{a}\,(a+t_1)$$

$$p\,v = \frac{p_0\,v_0}{a}\,(a+t),$$

somit

$$\frac{a+t}{a+t_1} = \frac{p\,.\,v}{p_2\,v_2}$$

und darnach

$$p\,v^k = p_2\,v_2{}^k$$

wenn wir $1 + \frac{Ar}{E} = k$ setzen. Daraus folgt für die dem Volumen v entsprechende Spannung p

$$p = p_2\,v_2{}^k \cdot \frac{1}{v^k}$$

und weiter

$$BNRC = \int_{v_2}^{v_3} p\,dv = p_2\,v_2 \int_{v_2}^{v_3} \frac{dv}{v^k}.$$

Der Ausdruck unter dem letzten Summenzeichen ist gleich

$$-\frac{(v+dv)^{-(k-1)} - v^{-(k-1)}}{k-1},$$

wie man unmittelbar erhält, wenn man $(v+dv)^{-(k-1)}$ nach dem binomischen Satze entwickelt, und deshalb ist, wie wir schon mehrfach sahen,

$$p_2\,v_2{}^k \int_{v_2}^{v_3} \frac{dv}{v^k} = \frac{p_2\,v_2{}^k}{k-1}\left(\frac{1}{v_2{}^{k-1}} - \frac{1}{v_3{}^{k-1}}\right),$$

wofür wir auch schreiben können

$$BNRC = \frac{p_2\,v_2}{k-1}\left\{1 - \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1}\right\}.$$

Ganz in derselben Weise erhalten wir für das vierte Glied, unter Beachtung, dass die der Compression entsprechende Arbeit genau derjenigen gleich ist, welche das Gas bei der Ausdehnung ohne Wärmezufuhr von v_1 auf v_4 geleistet haben würde,

$$DSMA = \int_{v_1}^{v_4} p\,dv = \frac{p_1\,v_1}{k-1}\left\{1 - \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}\right\}.$$

Wie nun schon vorhin gezeigt wurde, ist

$$p_1\,v_1 = p_2\,v_2;\ \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1},$$

somit

$$\frac{p_2 v_2}{k-1}\left\{1-\left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1}\right\}=\frac{p_1 v_1}{k-1}\left\{1-\left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}\right\}$$

oder

$$BNRC = DSMA.$$

Darnach wird die gewonnene Arbeit

$$SMNR = AMNB - CRSA = \{p_1 v_1 - p_3 v_3\} \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

Die gewonnene Arbeit ist somit in der That gleich dem Arbeitswerthe der Wärmemenge $Q_1 - Q_2$, oder es ist in der That nur diese Wärmemenge in Arbeit umgewandelt worden. Für das Verhältniss dieser Wärmemenge zu derjenigen Q_1, welche der Wärmequelle entzogen ist, erhielten wir oben

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{p_1 v_1 - p_3 v_3}{p_1 v_1}$$

oder da

$$p_1 v_1 = p_0 v_0 (1 + \alpha t_1) = \frac{p_0 v_0}{a}(a + t_1); p_3 v_3 = \frac{p_0 v_0}{a}(a + t_2),$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

wenn wir die von $-a$ gezählte Temperatur mit T bezeichnen. Für die bei diesem Kreisprocess in Arbeit umgewandelte Wärme $q = Q_1 - Q_2$ erhalten wir somit

$$q = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) \ldots . \text{ a)}$$

oder auch, da, wie man unmittelbar ableitet,

$$Q_2 = \frac{Q_1 T_2}{T_1},$$

$$q = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2) \ldots . \text{ b).}$$

Es ergibt sich somit, dass bei einem Kreisprocesse der beschriebenen Art in der That nur ein Theil der der Wärmequelle entzogenen Wärme in Arbeit verwandelt werden kann, und weiter, dass diese in Arbeit umzusetzende Wärme proportional ist der Menge der entzogenen Wärme und ausserdem der Temperaturdifferenz der beiden Wärmequellen, zwischen denen der Uebergang der nicht in Arbeit umgesetzten Wärmemenge stattfand. Nach Gleichung b) können wir diesen Satz auch so aussprechen, dass, wenn durch Vermittlung eines Gases in einem Kreisprocesse der beschriebenen Art Wärme in Arbeit umgewandelt wird, dass dann gleichzeitig eine andere Wärmemenge aus einem wärmern zu einem kältern Körper übergeführt werden muss, und dass das Verhältniss dieser beiden Wärmemengen gleich ist dem Quotienten aus der Temperaturdifferenz der beiden Wärmequellen, zwischen denen der Wärmeübergang stattgefunden und der absoluten Temperatur der Wärmequelle, welche die niedrigste Temperatur besitzt.

Wir können nun zunächst den Nachweis liefern, dass ganz dieselbe Beziehung besteht, wenn wir zur Vollführung eines ebensolchen Kreisprocesses anstatt eines vollkommnen Gases einen beliebigen andern Körper anwenden. Zu dem Ende erinnern wir uns zunächst daran, dass bei dem benutzten Processe das Gas stets nur mit Körpern in Berührung war, welche mit ihm dieselbe Temperatur hatten, und dass der äussere Druck stets der Spannung des Gases gleich war. Wir können deshalb den angeführten Process genau in umgekehrter Weise ausführen, und es treten dann genau dieselben Wärmemengen wieder auf wie oben, nur wird jetzt Wärme von dem kältern zu dem wärmern Körper übertragen. Denn lassen wir zunächst die Gasmasse ohne Wärmezufuhr sich von v_1 auf v_4 ausdehnen, bringen es dann mit der Wärmequelle von der Temperatur t_2 in Verbindung und lassen es sich auf das Volum v_3 bei constanter Temperatur ausdehnen, so nimmt das Gas von der Wärmequelle die Wärmemenge Q_2 auf, da es die Arbeit

$$p_3\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_3}{v_4} = p_3\, v_3 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

leistet. Drücken wir dann das Gas wieder, ohne Wärme zu- oder abzuführen, von v_3 auf v_2 zusammen, so steigt seine Temperatur auf t_1, da dieselbe Arbeit, welche das Gas bei der Ausdehnung von v_2 auf v_3 geleistet hat, jetzt in das Gas übertragen wird. Wird dann das Gas mit der Wärmequelle von der Temperatur t_1 in Verbindung gesetzt und bis v_1 comprimirt, so dass seine Temperatur constant bleibt, so wird jetzt die Arbeit

$$p_1\, v_1 \cdot \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

in das Gas übertragen, somit in Folge dieser Arbeit dem Gase die Wärmemenge

$$Q_1 = A \cdot p_1\, v_1 \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}$$

mitgetheilt. Diese ganze Wärmemenge fliesst aber, da die Temperatur des Gases sich nicht ändert, in den Körper von der Temperatur t_1 ab. Dadurch also, dass wir denselben Kreisprocess in umgekehrter Ordnung vollführen, also effectiv äussere Arbeit aufwenden, entziehen wir einem kältern Körper die Wärmemenge Q_2 und führen dem wärmern Körper die Wärmemenge $Q_2 + q$ zu, von der der Antheil q direkt aus der Arbeit gewonnen ist. Das Verhältniss der beiden Wärmemengen Q_1 und Q_2 ist gegeben durch

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Genau denselben Kreisprocess können wir nun mit irgend einem beliebigen Körper, der auch die Temperatur t_1 habe, uns durchgeführt denken, sowohl in der ersten als in der zweiten Reihenfolge, in der ersten Reihenfolge gewinnen wir eine gewisse Arbeit aus Wärme und führen eine gewisse Wärmemenge aus dem wärmern in den kältern Körper über, in der zweiten Reihenfolge führen wir eine gewisse Wärmemenge durch die aufgewandte Arbeit über zu dem wärmern Körper und ausserdem theilen wir dem wärmern Körper die durch die effectiv geleistete Arbeit erzeugte Wärme mit. Wir können den Process jedenfalls so führen, dass die in Arbeit um-

gesetzte oder aus äusserer Arbeit erhaltene Wärmemenge q dieselbe ist wie bei Anwendung des vollkommnen Gases. Nennen wir die drei Wärmemengen q, Q'_1, Q'_2, wo

$$q = Q'_1 - Q'_2,$$

so können wir die beiden letzten ihrem absoluten Werthe nach nicht bestimmen, dass aber auch jetzt

$$q = \frac{Q'_1}{T_1}(T_1 - T_2) = \frac{Q'_2}{T_2}(T_1 - T_2),$$

oder dass

$$\frac{Q'_1}{T_1} = \frac{Q'_2}{T_2}$$

sein muss, das ergibt sich unmittelbar aus einem von Clausius zuerst ausgesprochenen Grundsatz. Derselbe lautet[1]:

„Es kann nie Wärme aus einem kältern in einen wärmern Körper von selbst übergehen, das heisst ohne dass nicht gleichzeitig damit eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt".

Die Richtigkeit dieses Grundsatzes ergibt sich aus allen Erfahrungen über die Wärme[2], überall sehen wir, dass, wenn Körper verschiedener Temperatur zusammenkommen, die Wärme stets nur von dem wärmern zu dem kältern Körper hinüberfliesst, nie aber umgekehrt. Wir haben allerdings bei der Strahlung gesehen, dass sowohl der warme gegen den kalten, als auch der kalte gegen den warmen Körper strahlt, das Resultat dieser zusammengesetzten Strahlung ist aber stets eine Temperatursteigerung des kalten Körpers, also ein Uebergang aus dem wärmern in den kältern Körper, nie umgekehrt. Wir können deshalb diesen Satz als im Wesen der Wärme begründet ansehen.

Nehmen wir nun an, es sei bei Durchführung unseres Kreisprocesses mit einem beliebigen Körper in dem ersten Sinne $\frac{q}{Q'_2} < \frac{q}{Q_2}$, somit auch

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q'_2}{T_2},$$

so würden wir ohne irgend eine entsprechende Aenderung beliebig viele Wärme aus dem Körper von der Temperatur t_2 in den Körper von der Temperatur t_1 hinüberschaffen können. Wir hätten nur nöthig, den Kreisprocess mit beiden Körpern nach und nach zu wiederholen, indem wir ihn mit dem vollkommnen Gase in dem einen mit dem andern Körper im umgekehrten Sinne anstellten. Wir wenden das Gas so an, dass wir der Wärmequelle von der Temperatur t_1 die Wärmemenge Q_1 entziehen, die Wärmemenge q in Arbeit verwandeln und an die Wärmequelle von der Temperatur t_2 die Wärmemenge Q_2 abliefern. Ist das geschehen, so vollführen

1) *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. LXXIX u. XCIII. Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie. 1. Abtheilung, Abhandl I. p. 50. Abhandl. IV. p. 134.

2) *Clausius* hat diesen Satz gegen verschiedene Einwürfe, welche näher zu besprechen hier zu weit führen würde, ausführlicher in Poggend. Ann. Bd. CXX, Abhandlungen etc. Abhandl. VII, und in seiner Abhandlung über die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung Poggend. Ann. Bd. CXXI, Abhandlungen etc. Abhandl. VIII ausführlich begründet.

wir mit dem zweiten Körper den Kreisprocess in umgekehrter Weise, so dass wir denselben zunächst ohne Wärmezufuhr sich ausdehnen lassen, bis seine Temperatur t_2 geworden, dann ihn bei der constanten Temperatur t_2 sich mit Zufuhr der Wärmemenge Q'_2 ausdehnen lassen und zuletzt durch Aufwendung von Arbeit den Kreisprocess schliessen. Die effectiv gebrauchte Arbeit ist unserer Voraussetzung nach gleich der im ersten Process, die daraus erzeugte Wärme somit gleich q; da der Körper wieder genau in seinem Anfangszustand ist, so hat er die gesammte während des Processes empfangene Wärme an den Körper von der Temperatur t_1 abgeliefert. Diese Wärmemenge ist $Q'_2 + q$; da aber

$$\frac{q}{Q'_2} < \frac{q}{Q_2},$$

so ist

$$Q'_2 + q > Q_2 + q$$

oder die Wärmequelle von der Temperatur t_1 hat nach Ausführung der beiden Kreisprocesse mehr Wärme als vorher und dieser Ueberschuss

$$Q'_2 - Q_2$$

ist der kältern Wärmequelle entzogen und auf diejenige von höherer Temperatur übertragen. Am Schlusse der beiden Processe sind aber beide Körper ganz genau in demselben Zustande, es ist ferner keine Arbeit gewonnen, keine verloren, sondern die gewonnene Arbeit im ersten Process ist bei dem zweiten wieder aufgewandt. Es würde somit bei der Annahme, dass

$$\frac{q}{Q'_2} < \frac{q}{Q_2},$$

in der angegebenen Weise Wärme aus einem kältern in einen wärmern Körper übergeführt werden können, ohne dass im Uebrigen die geringste Veränderung eingetreten wäre, was dem Clausius'schen Grundsatze widerspricht. Das Unmögliche eines solchen Transportes leuchtet ebenso ein, wenn man erwägt, dass man diesen Process unendlich oft wiederholen könnte, so dass man schliesslich ohne irgend welche Veränderung die gesammte Wärme von der Wärmequelle niedrigerer Temperatur zu derjenigen höherer Temperatur hinüberschaffen könnte.

Ganz ebenso folgt, dass $\frac{q}{Q'_2}$ nicht grösser sein kann als $\frac{q}{Q_2}$, denn wir kämen dann ganz zu demselben Resultate, wenn wir den beliebigen Körper zu dem ersten Kreisprocesse benutzen, der die der Wärmemenge q entsprechende Arbeit liefert und der Wärmequelle von der Temperatur t_2 die Wärmemenge Q_2 zuführt, dann aber mit dem Gase den zweiten Kreisprocess vollführen.

Wir können somit ganz allgemein den Satz aufstellen, dass bei einem Kreisprocesse der beschriebenen Art, der aus zwei Volumänderungen bei constanter Temperatur und zweien bei constantem Wärmeeinhalt besteht, das Verhältniss der erzeugten Arbeit zur übergeführten Wärme nur von der Temperatur beider Wärmequellen, nicht aber von der Natur des vermittelnden Körpers abhängt, dass immer

$$\frac{q}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \frac{q}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

und somit

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

ist. Schreiben wir letztere Gleichung in der Form

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

oder auch, indem wir die von dem Körper abgegebene Wärme stets mit dem entgegengesetzten Vorzeichen schreiben wie die in den Körper übergehende

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

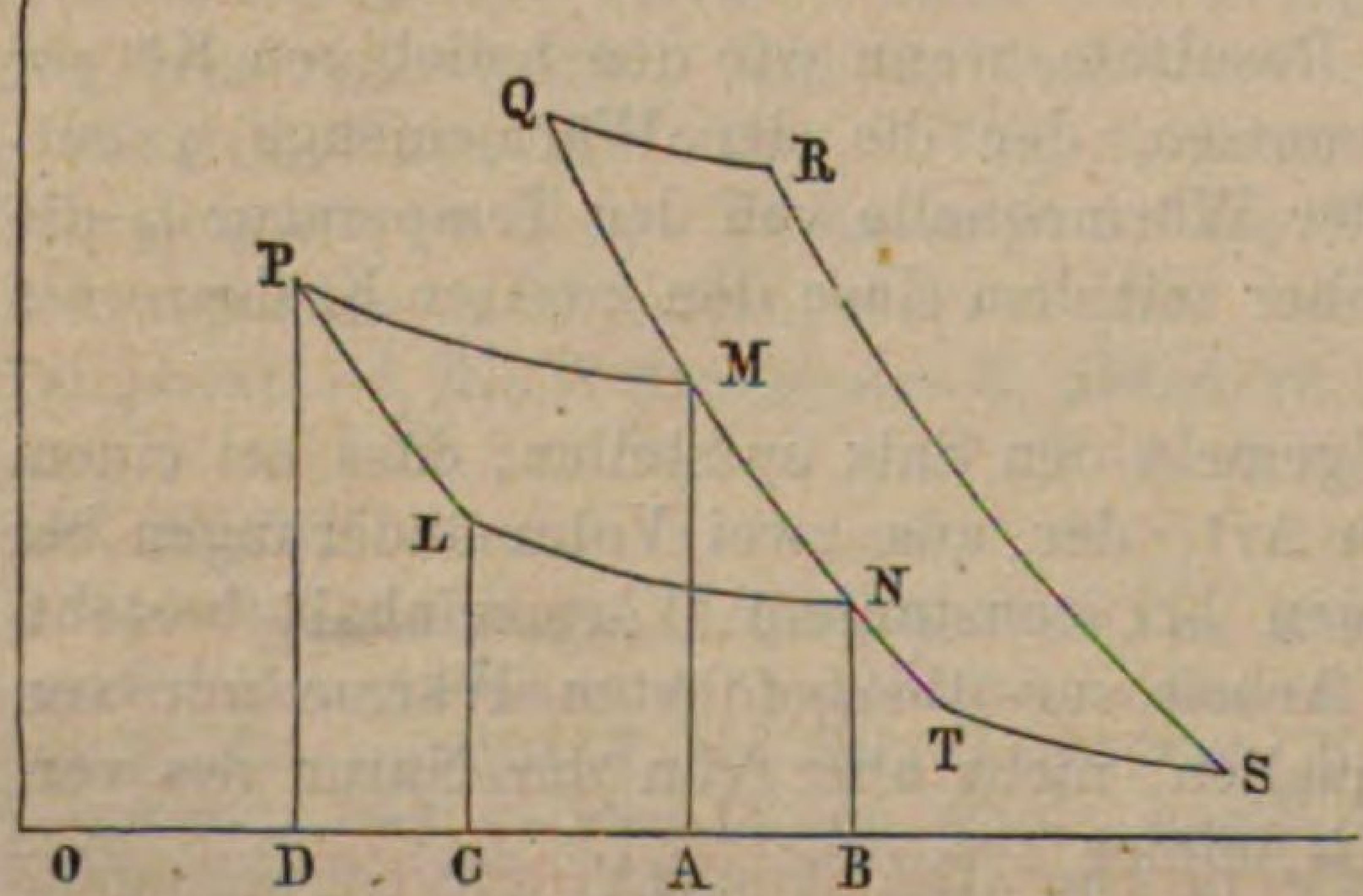
so können wir den abgeleiteten Satz auch in der Form aussprechen: „Bei einem Kreisprocesse der beschriebenen Art ist die algebraische Summe der durch die absolute Temperatur, bei welcher sie in den Körper übertreten, dividirten in den Körper eintretenden Wärmemengen gleich 0". Abfliessende Wärmemengen gelten dabei als negativ eintretende.

In dieser Form ausgesprochen lässt sich nun ohne Mühe zeigen, dass unser Satz nicht nur für den bisher angenommenen, sondern für jeden beliebigen umkehrbaren Kreisprocess gilt; das heisst, durchläuft ein Körper in irgend beliebiger Weise durch Zuführung von Wärme eine Reihe von Zuständen, aber so, dass der äussere Druck dem innern stets gleich, resp. nur unendlich wenig davon verschieden ist, und dass der Körper nur mit solchen Wärmequellen in Berührung ist, deren Temperatur der augenblicklichen Temperatur gleich ist, und kommt er dann schliesslich in seinen Anfangszustand zurück, so ist stets die algebraische Summe der durch die absolute Temperatur, bei welcher sie in den Körper übertreten, dividirten in den Körper eintretenden Wärmemengen gleich Null. Bezeichnen wir die bei irgend einer Temperatur t übergehende Wärmemenge mit dQ, so ist somit stets

$$\int \frac{dQ}{a+t} = \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

wo also die Summe über den ganzen Kreisprocess auszudehnen ist. Man bezeichnet diesen Satz als den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Fig. 64.



Um diesen Satz nachzuweisen, denken wir uns zunächst wieder, ein Körper durchlaufe wieder unsern bisher betrachteten Kreisprocess; er sei gegeben durch das Volumen $OA = v_1$, den Druck AM gleich p_1, und seine absolute Temperatur sei T_1. Er dehne sich zuerst ohne Wärmezufuhr oder Abfuhr aus bis zum Volumen OB, wobei sein Druck nach dem durch die Curve MN dargestellten Gesetze abnimmt. Die Curve MN bezeichnet man mit

dem Namen der adiabatischen Curve und nennt dann kurz die ohne Aenderung des Wärmeinhalts stattfindende Ausdehnung, bei welcher der Druck nach jenem Gesetze sich ändert, die Ausdehnung nach der adiabatischen Curve. Man drücke dann den Körper bei der constanten Temperatur T_2, welche er bei jener Ausdehnung erreicht hat, zusammen, bis sein Volumen OC ist. Das Gesetz, nach welchem der Druck dann wächst, sei durch die Curve NL dargestellt. Man nennt diese Curve, welche die Druckänderung durch Ausdehnung oder Compression bei constanter Temperatur darstellt, die isothermische Curve, und bezeichnet dann eine Ausdehnung oder Compression bei constanter Temperatur als Ausdehnung auf der isothermischen Curve. Nach Erreichung des Volumens OC bringe man den Körper auf der adiabatischen Curve wieder auf die Temperatur T_1, wodurch Volumen und Druck OD und DP werden und lasse den Körper wieder auf der isothermischen Curve PM in seinen frühern Zustand zurückkehren. Sind die bei der Ausdehnung nach PM und der Compression nach NL aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen Q_1 und Q_2, so ist

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

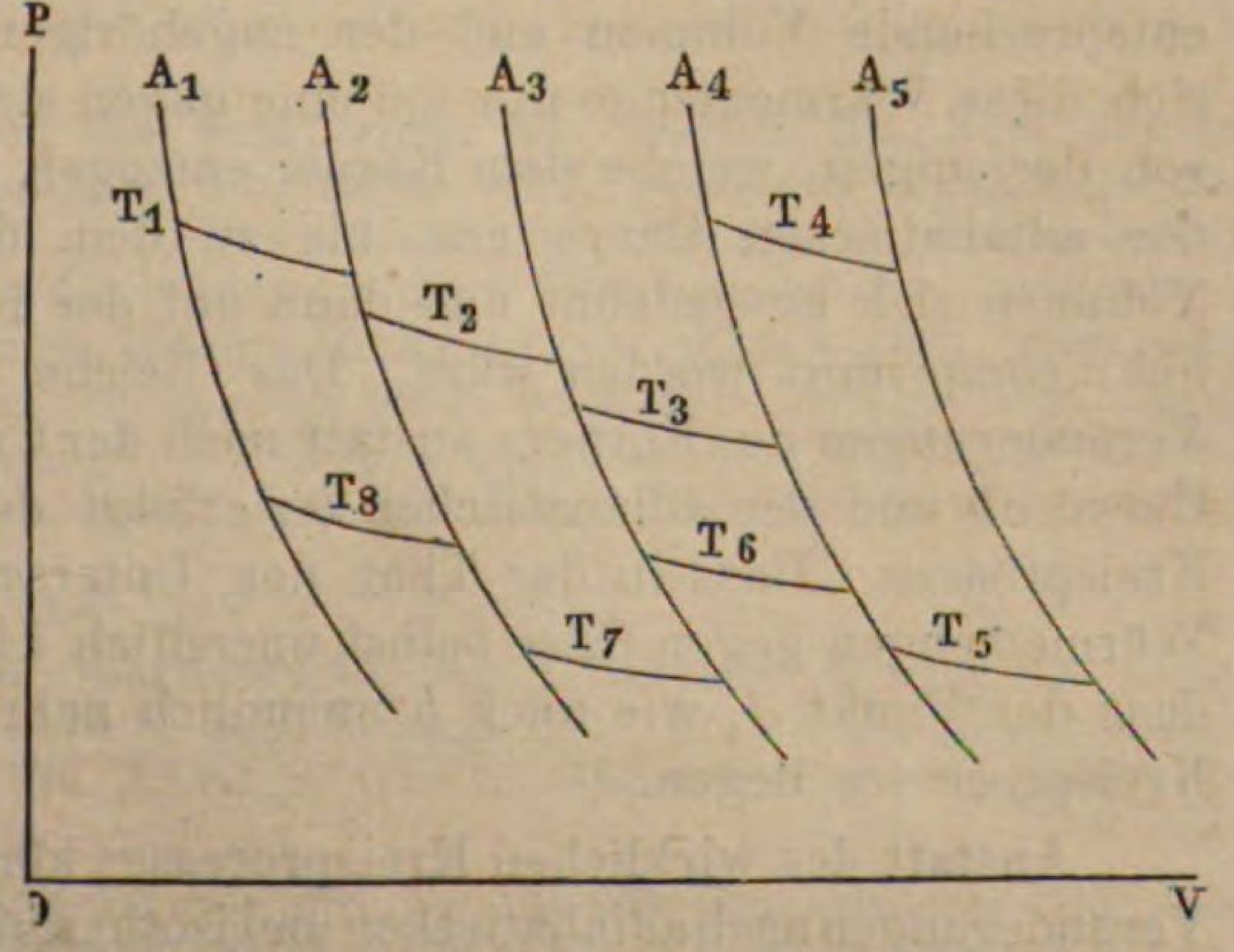
Von M aus lasse man den Körper einen zweiten Kreisprocess durchlaufen, wozu man die adiabatischen Curven $QMNT$ und RS sowie die isothermischen Curven QR und ST, welche den Temperaturen T_3 und T_4 entsprechen sollen, durchlaufen lässt. Sind die auf QR und ST zu- oder abgeführten Wärmemengen Q_3 und Q_4, so ist auch

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0.$$

Genau dieselben Wärmemengen Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 und bei denselben Temperaturen T_1, T_2, T_3, T_4 werden aber dem Körper zugeführt, wenn er statt der beiden getrennten Kreisprocesse den zusammengesetzten Kreisprocess, dessen Gang durch $MQRSTNLPM$ dargestellt ist, durchläuft. Für diesen gilt dann

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0.$$

Fig. 65.

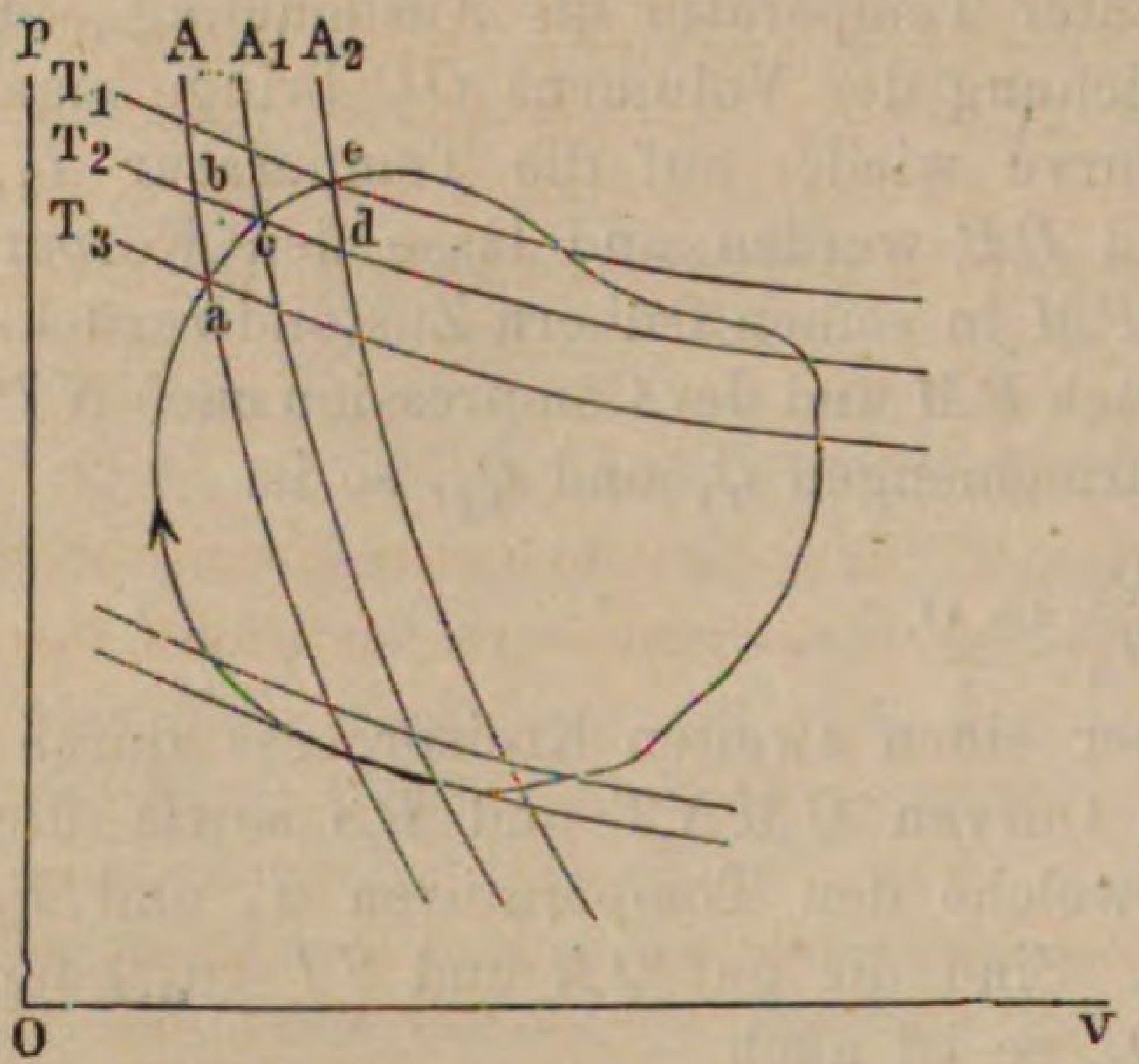


Dasselbe, was für diesen zusammengesetzten Kreisprocess gilt, gilt dann auch für einen beliebig zusammengesetzten, vorausgesetzt, dass alle Ausdehnungen und Compressionen nur nach adiabatischen und isothermischen Curven erfolgen. Stellen also Fig. 65 A_1, A_2 . . . eine Reihe adiabatischer Curven dar und die dazwischen gelegten Linien T_1, T_2 . . . die den verschiedenen absoluten Temperaturen T_1, T_2 entsprechenden isothermischen Curven, so können wir den Körper einen beliebigen Kreisprocess durchlaufen lassen; vorausgesetzt nur, dass die

Druckänderungen immer nur nach einer der adiabatischen oder der isothermischen Curven erfolgen, stets ist, wenn Q die bei irgend einer Temperatur T zugeflossene Wärmemenge darstellt, die Summe aller Werthe $\frac{Q}{T} = 0$.

Hieraus ergibt sich dann weiter, dass unser Satz für jeden beliebigen Kreisprocess gilt, vorausgesetzt indess immer, dass derselbe umkehrbar ist. Denn stellt die geschlossene Curve Fig. 66 einen beliebigen vollständigen Kreisprocess dar, das heisst, gibt uns diese Curve das Gesetz, nach welchem sich bei den vorkommenden Ausdehnungen und Compressionen die innere Spannung unseres Körpers ändert, so kann man sich diese Curve durch unendlich viele unendlich nahe adiabatische Curven A, A_1, A_2, und ebenso durch unendlich viele unendlich nahe isothermische Curven, welche den Temperaturen T_1, T_2 etc. entsprechen, durchzogen denken. In jedem Punkte der Curve schneiden sich dann eine adiabatische und eine isothermische Curve, so im Punkte e die Curven A_2 und T_1, in dem dem Punkte e unendlich nahen Punkte c die den beiden ersten Curven unendlich nahen Curven A_1 und T_2. Anstatt nun den Kreisprocess auf der geschlossenen Curve, können wir uns denselben auf diesen adiabatischen und isothermischen Curven zurückgelegt denken, auf denen die Wärmezufuhr von der wirklich stattgefundenen sich nur um unendlich kleine ausser Acht zu lassende Grössen unterscheidet. Denn denken wir uns e als den Ausgangspunkt des Kreisprocesses, das heisst, ist das dem Punkte e entsprechende Volumen und der zugehörige Druck der Anfangszustand des Körpers, und nimmt dann der Körper durch Fortnahme oder Zufuhr einer gewissen Wärmemenge das dem Punkt c entsprechende Volumen und den zugehörigen Druck an, so unterscheidet sich diese Wärmemenge nur um eine gegen sie selbst unendlich kleine Grösse von derjenigen, welche dem Körper entzogen werden müsste, wenn er nach der adiabatischen Curve erst bis zu dem dem Punkte d entsprechenden Volumen sich ausgedehnt und dann auf der isothermischen Curve T_2 von d bis c comprimirt worden wäre. Das Gleiche gilt, wenn wir uns weiter die Veränderungen des Körpers anstatt nach der Curve ca nach der isothermischen Curve cb und der adiabatischen ba erfolgt denken, und so für den ganzen Kreisprocess. Dass in der That der Unterschied der beiden verglichenen Wärmemengen gegen diese selbst unendlich klein ist, das ergibt sich daraus, dass der Punkt d, wie auch b unendlich nahe bei der Curve des wirklichen Kreisprocesses liegen.

Fig. 66.



Anstatt des wirklichen Kreisprocesses können wir uns somit sämmtliche Veränderungen nach adiabatischen und isothermischen Curven vor sich gegangen denken, und da für einen aus solchen Curven beliebig zusammengesetzten Process

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

ist, wenn dQ die in diesem Falle unendlich kleine bei der Temperatur T zugeführte Wärmemenge bedeutet, so folgt, dass dieselbe Beziehung für jeden umkehrbaren Kreisprocess ihre Gültigkeit hat, oder dass bei jedem Kreisprocess die algebraische Summe sämmtlicher zugeführten Wärmemengen, jede einzelne dividirt durch die absolute Temperatur, bei welcher sie zugeführt ist, gleich Null ist.

Die bei einem solchen Kreisprocess gewonnene oder aufgewandte Arbeit ist in Werk ausgedrückt gleich der Differenz der zu- und abgeführten, oder gleich der algebraischen Summe der zugeführten Wärmemengen, wenn wir die abgeführte als negative zugeführte bezeichnen. Ist somit F die gewonnene oder verbrauchte Arbeit, A der Wärmewerth der Arbeitseinheit, so ist

$$A \, . \, F = \int dQ; F = \int \frac{dQ}{A} \quad . \quad . \quad 2).$$

so dass die beiden Gleichungen 1) und 2) den umkehrbaren Kreisprocess und gleichzeitig die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie mathematisch darstellen [1]).

---

1) Der in diesem Paragraphen bewiesene Satz ist von Clausius in die mechanische Wärmetheorie eingeführt worden, als eine Modification des von Carnot vor Kenntniss des Satzes der Aequivalenz von Wärme und Arbeit aufgestellten Satzes, dass das Aequivalent der durch Wärme geleisteten Arbeit in dem Uebergange einer gewissen Wärmemenge aus einem wärmern in einen kältern Körper zu suchen sei, dass somit die geleistete Arbeit der übergeflossenen Wärme und der Temperaturdifferenz der Wärmequellen, zwischen denen der Uebergang stattfindet, proportional sei. Carnot glaubte, dass die Menge der Wärme, welche der Körper bei dem Kreisprocesse aufnehme, gleich der abgegebenen sei, oder dass nach der von uns bei den einfachen Kreisprocessen benutzten Bezeichnung $Q_1 = Q_2$ sei. Nach diesem Satze von Carnot wurde die gewonnene Arbeit, wenn die Wärmemenge Q von der Temperatur t zur Temperatur $t - dt$ übergeht, dargestellt durch

$$dF = \frac{Q}{C} \, . \, dt,$$

worin C lediglich eine Function der Temperatur ist, welche mit dem Namen der Carnot'schen Temperaturfunction bezeichnet wird. Clausius wies dann zuerst Poggend. Ann. Bd. LXXIX in seiner ersten Abhandlung zur mechanischen Wärmetheorie nach, dass obige Gleichung, wie im Text gezeigt ist, auch unter der Voraussetzung gültig ist, dass Wärme in Arbeit verwandelt wird, dass man also von dem Carnot'schen Satze nur den ihn nicht wesentlich berührenden Theil, dass die abgegebene Wärmemenge gleich der aufgenommenen sei, fortlassen müsse. Zugleich zeigte Clausius dann, dass die Carnot'sche Temperaturfunction

$$C = A\,(a + t) = A \, . \, T$$

gleich dem Produkte aus dem Wärmewerth der Arbeitseinheit und der absoluten Temperatur sei. Eine weitere Begründung des zweiten Hauptsatzes gab dann *Clausius,* Poggend. Ann. Bd. XCIII u. CXVI. Abhandlungen etc. Abhandl. I, IV, VI.

Die im Text gegebene Ableitung des zweiten Hauptsatzes schliesst sich zum Theil an die von *Verdet* (Théorie mécanique de la chaleur publiée par ses élèves. Paris 1868) und *Zeuner* (Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig 1866) an.

Auf den zweiten Hauptsatz werden wir in §. 56 nochmals zurückkommen, um dessen physikalische Bedeutung zu erkennen, und anzudeuten, wie derselbe sich aus bekannten mechanischen Gesetzen ableiten lässt.

§. 45.

Ableitung der zweiten Hauptgleichung. Im §. 43 erhielten wir als Gleichung, welche uns die Beziehung zwischen der einem Körper zugeführten Wärmemenge dQ, und den Veränderungen, welche im Innern des Körpers und durch Leistung äusserer Arbeit eintreten, darstellt,

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv),$$

worin X und Y unbekannte Functionen des Volumens und der innern Spannung sind, zwischen denen aber die Beziehung

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = 1$$

bestand. Schon bei Ableitung dieser Gleichung setzten wir voraus, dass der äussere Druck der inneren Spannung immer gleich sei. Mit Hülfe des im vorigen Paragraphen abgeleiteten zweiten Hauptsatzes können wir nun diese Gleichungen umformen und eine weitere Beziehung zwischen den beiden Functionen X und Y erhalten. Da obige Gleichung ganz allgemein gilt, so gilt sie auch für einen vollständigen Kreisprocess. Für einen solchen haben wir aber bewiesen, dass

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

somit erhalten wir für einen solchen auch

$$\int A\left(\frac{X}{T} \cdot dp + \frac{Y}{T} \cdot dv\right) = 0.$$

Daraus, dass diese letzte Summe gleich 0 ist, folgt nun aber, dass der unter dem Summenzeichen stehende Ausdruck einfach die Differenz zweier auf einander folgender Werthe irgend einer Function von v und p ist, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass das eine Mal $f(v + dv, p + dp)$, das andere Mal $f(v, p)$ gesetzt wird. Denn jene Summe ist dadurch Null, dass bei allen Veränderungen die anfänglichen Werthe von v und p genau wieder erreicht werden; sie ist die Summe aller Werthe, welche der Ausdruck unter dem Summenzeichen annimmt, wenn für X, Y und T nach und nach alle die Werthe von v und p eingesetzt werden, welche in dem Kreisprocesse vorkommen, von denen der erste aber gleich dem letzten ist.

Wir haben nun aber schon mehrfach gezeigt, dass wenn wir unter dem Summenzeichen die Differenz zweier auf einander folgender Werthe irgend einer Function haben, die Summe selbst gleich der Differenz der Werthe ist, welche die Function für den letzten und ersten der Werthe der Veränderlichen annimmt, oder dass

$$\int_{x_1}^{x_2} d\,f(x) = f(x_2) - f(x_1),$$

somit wenn $x_1 = x_2$ ist, die Grenzen dieser Summe also zusammenfallen,

$$f(x_1) - f(x_2) = 0$$

ist. Ist der Ausdruck unter dem Summenzeichen nicht eine solche Differenz, so können wir jene Summe nicht bilden, sie lässt sich dann gar nicht in geschlossener Form darstellen. Wenn wir deshalb wissen, dass jene Summe, sobald die Grenzen zusammenfallen, immer gleich Null ist, welches auch immer sonst der Werth der Grenzen ist, so müssen wir schliessen, dass der Ausdruck unter dem Summenzeichen die Differenz zweier auf einander folgender Werthe einer bestimmten Function, in unserm Falle also einer Function von v und p ist. Wenden wir nun die schon §. 43 angewandte Bezeichnung an, und setzen die Function von v und p, für welche der Ausdruck unter dem Summenzeichen die Differenz zweier Werthe ist, in welchen die Veränderlichen v und p um dv und dp sich unterscheiden, gleich $f(v, p)$, so folgt

$$A \cdot \frac{X}{T} dp = f(v, p + dp) - f(v, p)$$

$$A \cdot \frac{Y}{T} dv = f(v + dv, p) - f(v, p)$$

und daraus folgt gerade wie im §. 43

$$\frac{d\left(A \frac{X}{T}\right)}{dv} = \frac{d\left(A \frac{Y}{T}\right)}{dp}.$$

Um diese Ausdrücke zu bilden, haben wir zu beachten, dass X und T sich um $\frac{dX}{dv} dv$ und $\frac{dT}{dv} dv$ ändern, wenn sich v um dv ändert, und dass ebenso sich Y und T um $\frac{dY}{dp} dp$ und $\frac{dT}{dp} dp$ ändern, wenn sich p um dp ändert, während A eine durchaus constante Grösse, der Wärmewerth der Arbeitseinheit ist. Demnach ist

$$\frac{d\left(A \frac{X}{T}\right)}{dv} = \frac{A \frac{X + dX}{T + dT} - A \frac{X}{T}}{dv}.$$

Schreiben wir nun

$$\frac{1}{T + dT} = (T + dT)^{-1} = T^{-1} - T^{-2} dT + T^{-3} dT^2 \ldots\ldots$$

und beachten, dass dT^2, $dT \cdot dX$.. gegen dT und dX selbst unendlich klein sind, so wird

$$\frac{d\left(A \frac{X}{T}\right)}{dv} = \frac{A}{T^2} \cdot \frac{T dX - X dT}{dv}$$

und entsprechend

$$\frac{d\left(A \frac{Y}{T}\right)}{dp} = \frac{A}{T^2} \cdot \frac{T dY - Y dT}{dp}$$

und indem wir die beiden Ausdrücke gleich setzen

$$T \cdot \frac{dX}{dv} - X \frac{dT}{dv} = T \frac{dY}{dp} - Y \frac{dT}{dp}$$

oder

$$T\left(\frac{dX}{dv}-\frac{dY}{dp}\right)=-\left(Y\cdot\frac{dT}{dp}-X\cdot\frac{dT}{dv}\right).$$

Nach Gleichung I) §. 43 ist nun

$$\frac{dX}{dv}-\frac{dY}{dp}=-1;$$

somit erhalten wir

$$T=Y\frac{dT}{dp}-X\frac{dT}{dv}\quad .\ .\ .\ .\ .\ \text{II}).$$

Diese Gleichung, welche uns eine neue Beziehung zwischen den Functionen X und Y mit Hülfe der absoluten Temperatur des Körpers, bei welcher die Wärmezuführung stattfindet, liefert, bezeichnet man als die zweite Hauptgleichung der mechanischen Wärmetheorie. Dieselbe gilt für alle Aenderungen, welche wir in oder an einem Körper durch die Wärme hervorbringen, vorausgesetzt nur, dass dieselben in umkehrbarer Weise erfolgen.

Mit Hülfe derselben können wir deshalb aus unserer ersten Gleichung

$$dQ=A\,(X\,dp+Y\,dv)\quad .\ .\ .\ .\ .\ A)$$

eine der beiden Functionen X oder Y eliminiren und durch T ersetzen, wodurch wir in vielen Fällen, wenn T als Function von v und p gegeben ist, die Gleichung aufzulösen im Stande sein werden. Aus Gleichung II) folgt nämlich

$$Y=\frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\left(T+X\frac{dT}{dv}\right)$$

und setzen wir diesen Werth in die Gleichung A) ein, so wird

$$dQ=A\left\{X\,dp+\frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\left(T+X\frac{dT}{dv}\right)dv\right\}$$

$$dQ=\frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\left\{X\left(\frac{dT}{dp}\,dp+\frac{dT}{dv}\,dv\right)+T\,dv\right\}.$$

Wie wir nun bereits vorhin erwähnten, ändert sich T um $\frac{dT}{dp}\,dp$, wenn sich p um dp ändert, es ändert sich um $\frac{dT}{dv}\,dv$, wenn sich v um dv ändert. Die Summe beider Aenderungen gibt uns somit die Aenderung von T, wenn sich sowohl v um dv, als p um dp ändert. Bezeichnen wir diese Aenderung einfach mit dT, so wird

$$dQ=\frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}\left\{X\,dT+T\,dv\right\}\quad .\ .\ .\ .\ B)$$

Aus Gleichung II) folgt andererseits

$$X=\frac{1}{\left(\frac{dT}{dv}\right)}\left(Y\frac{dT}{dp}-T\right)$$

und setzen wir diesen Werth in A) ein, so wird

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dv}\right)} \left\{ Y\left(\frac{dT}{dv} dv + \frac{dT}{dp} dp\right) - T\, dp \right\}$$

oder

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dv}\right)} \left\{ Y\, dT - T\, dp \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad C)$$

Die drei verschiedenen Formen A), B), C) der Gleichung für dQ werden je nach den gegebenen Grössen und Beziehungen bald die eine bald die andere zur Lösung verschiedener Probleme je nach den gegebenen Grössen bequemer erscheinen.

Wir begnügen uns an dieser Stelle mit der Ableitung dieser in allgemeiner Form nicht übersichtlich physikalisch deutbaren Gleichungen; ihre Bedeutung und die Art ihrer Anwendungen wird in den folgenden Kapiteln hervortreten, in denen wir mit Hülfe derselben eine Reihe von Erscheinungen verstehen werden, welche ohne Benutzung dieser Gleichungen einer exacten Behandlung gar nicht fähig wären[1].

Viertes Kapitel.

Specifische Wärme.

§. 46.

Methode der Mischung zur Bestimmung der specifischen Wärme. Die aus dem Princip der Erhaltung der Kraft gewonnene Anschauung von der Natur der Wärme als einer gewissen Arbeitsmenge hat uns dahin geführt, die Wirkungen der Wärme in Folge ihres Eintritts in die Körper als Arbeitsleistungen der Wärme aufzufassen und so eine Beziehung zwischen der Menge der zugeführten Wärme und den durch dieselbe hervorgebrachten Wirkungen zu erhalten, welche unter Voraussetzung umkehrbarer Aenderungen durch die Gleichung

$$dQ = A\,(dU + p \cdot dv) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \mathrm{I})$$

oder eine der Formen A) B) C), welche wir im letzten Paragraphen dieser Gleichung gaben, dargestellt wird.

Es ist jetzt unsere Aufgabe, die verschiedenen Wirkungen, welche die Wärme in den Körpern hervorbringt, näher zu betrachten, und so weit es möglich ist, den Arbeitswerth derselben im Einzelnen zu bestimmen. Die

---

1) Ueber die Entwicklung dieser Gleichungen sehe man die verschiedenen schon erwähnten Abhandlungen von *Clausius*, besonders die Abhandl. Poggend. Ann. Bd. CXXV. Abhandlungen etc. Abhandlung IX (erste der zweiten Abtheilung). Die im Text gegebene Ableitung schliesst sich an an diejenige von *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.

Wirkungen der Wärme bei ihrem Eintreten in Körper sind, abgesehen von der mit der Ausdehnung immer verbundenen äusseren Arbeit, zunächst die Temperaturerhöhung und die mit derselben stets verbundene Aenderung des Volumens und des Druckes, und dann die Aenderung des Aggregatzustandes. Wir betrachten in diesem Kapitel die erste Gruppe von Aenderungen; die Aenderung des Aggregatzustandes wird Gegenstand des folgenden Kapitels sein.

Um die bei einer Temperaturerhöhung eines Körpers durch die Wärme geleistete innere und äussere Arbeit im Einzelnen bestimmen zu können, bedürfen wir nach unsern Gleichungen ausser der Kenntniss derjenigen Beziehungen, welche den augenblicklichen Zustand des Körpers bedingen, Temperatur, Druck und Volumen, der Kenntniss mindestens zweier Grössen, nämlich der Ausdehnung des Körpers bei der Temperaturerhöhung und der Wärmemenge, welche ihm zu dieser Temperaturerhöhung zugeführt wird. Indem wir dann aus ersterer die von dem Körper geleistete äussere Arbeit ableiten, können wir die zur innern Arbeit, zur Vermehrung der Energie verwandte Wärmemenge nach der Gleichung

$$A \,.\, dU = dQ - A\, p\, dv$$

berechnen.

Die Gesetze der Ausdehnung haben wir bereits im ersten Kapitel kennen gelernt, da wir dieselben benutzen mussten, um zu einem Maasse der Temperatur zu gelangen; es erübrigt deshalb, diejenige Wärmemenge zu bestimmen, welche wir den Körpern zur Erzielung einer gewissen Temperaturerhöhung mittheilen müssen, oder nach der §. 14 gewählten Bezeichnung die specifische Wärme. Wir nannten nämlich §. 14 jene Wärmemenge, welche wir der Gewichtseinheit eines Körpers zuführen müssen, um seine Temperatur um 1^0 zu erhöhen, seine specifische Wärme oder seine Wärmecapacität; das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Gewichte des Körpers multiplicirt mit der Anzahl Grade, um welche wir den Körper erwärmen, gibt uns somit diejenige Wärmemenge, welche zu innerer und äusserer Arbeit verwandt diejenigen Zustandsänderungen des Körpers hervorbringt, welche mit der stattfindenden Temperaturänderung verbunden sind.

Als Maass der Wärme setzten wir gleich damals diejenige Wärmemenge fest, welche wir der Gewichtseinheit Wasser zuführen müssen, um dieselbe um 1^0 oder strenger, um dieselbe von 0^0 bis 1^0 zu erwärmen. Aus dem so festgesetzten Maasse der Wärme ergab sich dann auch sofort das Princip einer Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme, der sogenannten Mischungsmethode. Nach derselben erwärmt man eine bekannte Gewichtsmenge des zu untersuchenden Körpers bis zu einer genau bestimmten Temperatur, taucht ihn in eine gewogene Quantität Wasser, dessen Temperatur man bestimmt hat, und beobachtet dann die Temperatur des Wassers, wenn die Temperaturen des Körpers und des Wassers genau dieselben geworden sind. Würde dann nur das Wasser eine Temperaturerhöhung erfahren, somit die gesammte von dem erwärmten Körper abgegebene Wärmemenge in das Wasser übergegangen sein, so hätte man nur das Produkt aus dem Gewichte und der Temperaturerhöhung des Wassers durch das Produkt aus dem Gewichte und der Temperaturerniedrigung des Körpers zu dividiren, um

die specifische Wärme des Körpers zu erhalten. Das ist indess nicht der Fall, sondern die von dem erwärmtem Körper abgegebene Wärme hat ausserdem das Gefäss, in welchem das Wasser sich befindet, und das zur Temperaturbestimmung dienende Thermometer erwärmt, und die dazu verbrauchte Wärme muss in Rechnung gezogen werden. Ist das Gewicht des erwärmten Körpers gleich p, seine Temperatur vor dem Eintauchen gleich T, die dem Körper und dem Wasser gemeinschaftliche Temperatur am Ende des Versuchs gleich t, so ist, wenn wir die specifische Wärme des Körpers mit c bezeichnen, die von dem Körper abgegebene Wärmemenge

$$p \cdot c\,(T - t).$$

Bezeichnen wir das Gewicht des zu dem Versuche benutzten Wassers mit P, seine Temperatur vor dem Eintauchen des Körpers mit ϑ, so ist die zur Erwärmung des Wassers verbrauchte Wärme

$$P\,(t - \vartheta).$$

Genau dieselbe Temperaturerhöhung von ϑ auf t haben das Gefäss, in welchem das Wasser sich befindet und das Thermometer erfahren; ist demnach π das Gewicht des Gefässes, $\varkappa$ seine Wärmecapacität, so ist die zur Temperaturerhöhung des Gefässes gebrauchte Wärmemenge gleich

$$\pi \cdot \varkappa\,(t - \vartheta).$$

Ist das Gewicht des Glases des Thermometers gleich π', des Quecksilbers gleich π'', die Wärmecapacität des Glases gleich $\varkappa'$, des Quecksilbers gleich $\varkappa''$, so ist die zur Temperaturerhöhung des Thermometers erforderliche Wärmemenge gleich

$$(\pi' \cdot \varkappa' + \pi''\,\varkappa'')\,(t - \vartheta).$$

Wir haben demnach zwischen der vom Körper abgegebenen und der vom Calorimeter aufgenommenen Wärmemenge die Gleichung

$$p \cdot c\,(T - t) = (P + \pi\varkappa + \pi'\,\varkappa' + \pi''\,\varkappa'')\,(t - \vartheta)$$

und daraus

$$c = \frac{P + \pi\varkappa + \pi'\,\varkappa' + \pi''\,\varkappa''}{p}\,\frac{t - \vartheta}{T - t}.$$

Zur Bestimmung der Wärmecapacität des zu untersuchenden Körpers bedarf man daher ausser den durch diesen Versuch gegebenen Grössen noch der Kenntniss der drei Wärmecapacitäten der Gefässsubstanz, des Glases und des Quecksilbers. Dazu bedarf es dreier eben solcher Versuche, indem man ganz in derselben Weise erstens ein Gewicht p' des Körpers eintaucht, aus dem das Gefäss des Calorimeters besteht. Dann erhalten wir die Gleichung

$$a) \ldots\ldots p' \cdot \varkappa\,(T - t) - \pi \cdot \varkappa\,(t - \vartheta) = (P + \pi' \cdot \varkappa' + \pi''\,\varkappa'')\,(t - \vartheta).$$

Darauf taucht man wieder in derselben Weise ein Gewicht p'' Glas ein, von derselben Sorte, aus welchem das Thermometer hergestellt ist, und macht dieselben Beobachtungen; wir erhalten dann die Gleichung

$$b) \ldots\ldots p'' \cdot \varkappa'\,(T - t) - \pi' \cdot \varkappa'\,(t - \vartheta) = (P + \pi\varkappa + \pi''\,\varkappa'')\,(t - \vartheta).$$

Schliesslich verfährt man ebenso mit einem Gewichte p''' Quecksilber und man erhält

$$c) \ldots . p''' . \varkappa'' (T - t) - \pi'' \varkappa'' (t - \vartheta) = (P + \pi \varkappa + \pi' \varkappa') (t - \vartheta).$$

Die drei Gleichungen a) b) c) gestatten nun, die drei Unbekannten $\varkappa$, $\varkappa'$, $\varkappa''$ zu berechnen, da ausser diesen in denselben alles bekannt ist. Mit den so bestimmten Werthen erhält man dann die specifische Wärme des zu untersuchenden Körpers. Sind so einmal die specifischen Wärmen der Theile des Calorimeters bekannt, so bestimmt man ein für allemal die Summe

$$\pi \varkappa + \pi' \varkappa' + \pi'' \varkappa'' = \Pi$$

und erhält dann die specifische Wärme c irgend eines Körpers nach einem wie vorhin angestellten Versuche aus der Gleichung

$$c = \frac{(P + \Pi)(t - \vartheta)}{p (T - t)}.$$

Die so bestimmte Summe Π bezeichnet man gewöhnlich als den Wasserwerth des Calorimeters und Thermometers, indem diese Summe uns jene Wassermenge liefert, welche durch dieselbe Wärmemenge die gleiche Temperaturerhöhung erfährt, wie das Calorimeter und Thermometer.

Bei der Entwicklung der Gleichung für c ist vorausgesetzt, dass sämmtliche von dem erwärmten Körper abgegebene Wärmemenge in das Wasser des Calorimeters übergetreten sei und dessen Erwärmung bewirkt habe. Das ist im Allgemeinen nicht der Fall, sondern sobald die Temperatur des Calorimeters höher ist als diejenige der Umgebung, strahlt dasselbe Wärme aus, und in Folge dessen steigt die Temperatur desselben nicht so hoch, als sie der von dem Körper abgegebenen Wärmemenge entsprechend steigen müsste. Es ist deshalb nothwendig, diese von dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge zu bestimmen und mit in Rechnung zu ziehen. Bezeichnen wir die dem Calorimeter durch eine der abgegebenen gleiche Wärmemenge gegebene Temperaturerhöhung mit C, so würde ohne Abgabe jener Wärme die Temperatur des Calorimeters auf $t + C$ gestiegen sein, oder die von dem Körper bei der Abkühlung T auf t abgegebene Wärmemenge würde das Calorimeter von ϑ auf $t + C$ Grade erwärmt haben; oder es ist

$$p . c (T - t) = (P + \Pi)(t + C - \vartheta)$$

und damit

$$c = \frac{(P + \Pi)(t + C - \vartheta)}{p (T - t)}.$$

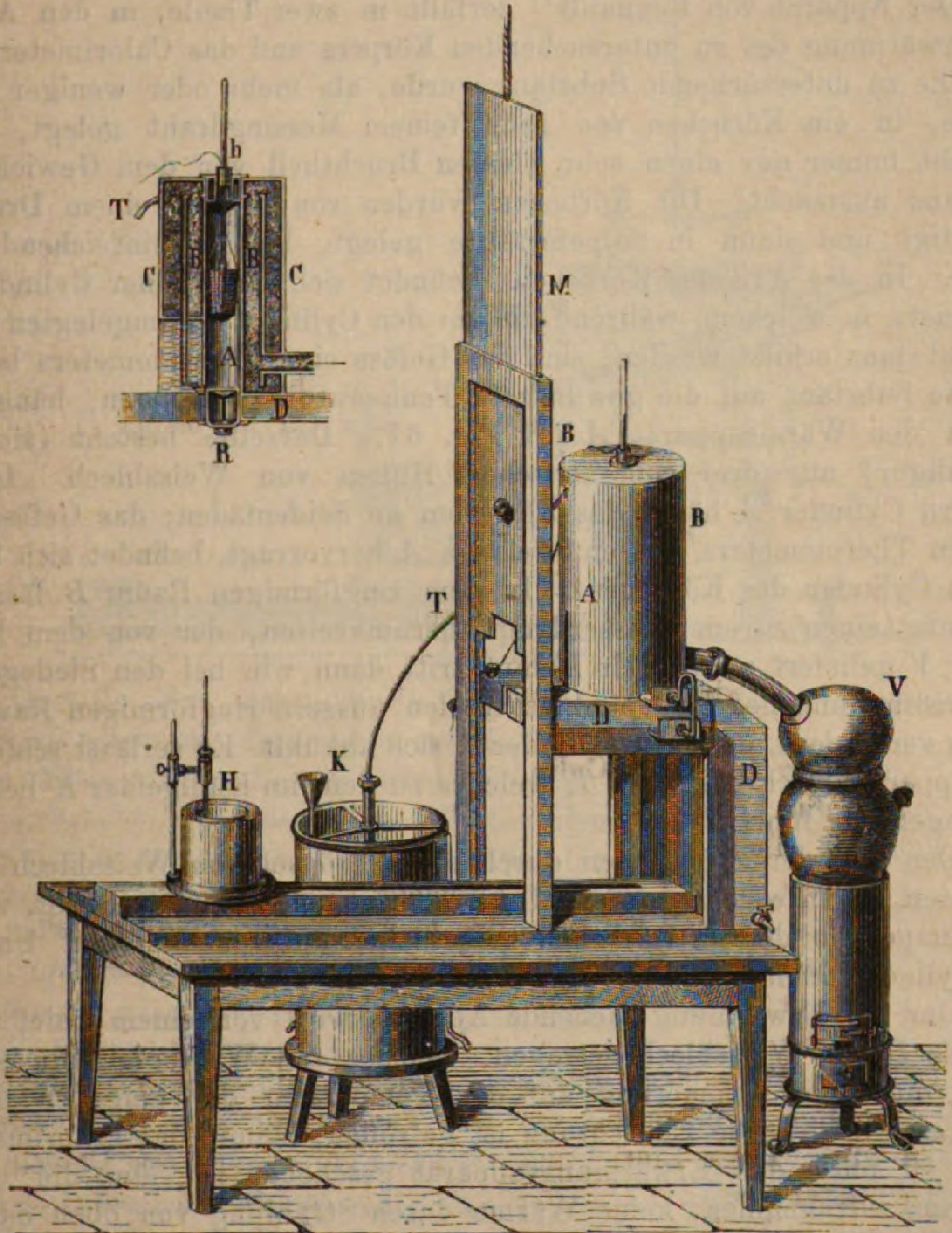
Wenn bei einem Versuche die Temperatur des Calorimeters niedriger ist als diejenige der Umgebung, so nimmt dasselbe Wärme von der Umgebung auf, die Temperatur steigt also höher, als der von dem Körper abgegebenen Wärme entspricht; in dem Falle ist die zuletzt eingeführte Correctionsgrösse C negativ zu setzen.

§. 47.

Ausführung der Versuche nach der Mischungsmethode. Nach der im vorigen Paragraphen im Allgemeinen angedeuteten Methode wurde

wahrscheinlich zuerst von Black[1]), in der ausgedehntesten Weise aber von Wilke[2]) und Crawford[3]) die specifische Wärme einer grossen Anzahl von Körpern bestimmt. Indess können die ältern Resultate nicht als zuverlässig gelten, da diese Methode, so einfach sie im Princip ist, zur Ausführung genauer Versuche grosse Schwierigkeiten bietet. Erst die neuern Versuche

Fig. 67.



von Dulong und Petit[4]), Neumann, Regnault, Kopp u. a. können auf die erreichbare Genauigkeit Anspruch machen. Es ist nämlich einigermaassen

1) *Black.* Man sehe Fischer, Gesch. der Physik. Bd. VII. p. 380.

2) *Wilke*, ebendort p. 375 ff. Neue Abhandl. der Schwedischen Akademie Bd. II.

3) *Crawford.* Fischer, Gesch. d. Phys. Bd. VII. p. 382.

4) *Dulong* u. *Petit*, Ann. de chim. et de phys. T. VII. Schweigger's Journal Bd. XXV.

schwierig, genau die Temperatur T des Körpers im Moment des Eintauchens, ferner die Temperatur t zu bestimmen, welche dem Wasser und dem Körper gemeinschaftlich ist, und schliesslich die Temperaturcorrection C zu berechnen.

Wir wollen hier die Versuchsanordnung von Regnault, Neumann und Kopp beschreiben, welche nicht allein von diesen, sondern auch von andern Physikern zu ihren Versuchen benutzt worden ist.

Der Apparat von Regnault[1]) zerfällt in zwei Theile, in den Apparat zur Erwärmung des zu untersuchenden Körpers und das Calorimeter.

Die zu untersuchende Substanz wurde, als mehr oder weniger grosse Stücke, in ein Körbchen von sehr feinem Messingdraht gelegt, dessen Gewicht immer nur einen sehr kleinen Bruchtheil von dem Gewichte der Substanz ausmacht. Die Körbchen wurden von irgend einem Drahtnetz verfertigt und dann in Salpetersäure gelegt, bis sie hinreichend leicht waren. In der Axe des Körbchens befindet sich ein kleiner Cylinder von Drahtnetz, in welchem, während die um den Cylinder herumgelegten Stücke der Substanz erhitzt werden, sich das Gefäss eines Thermometers befindet. Um die Substanz auf die gewünschte Temperatur zu bringen, hängt man sie in den Wärmeapparat ABB Fig. 67. Derselbe besteht (siehe die Nebenfigur) aus drei concentrischen Hüllen von Weissblech. In dem mittlern Cylinder A hängt das Körbchen an Seidenfäden; das Gefäss eines grossen Thermometers, dessen Stiel aus A hervorragt, befindet sich in dem innern Cylinder des Körbchens. In dem ringförmigen Raum B lässt man beständig einen Strom Wasserdampf herumkreisen, der von dem Dampfkessel V geliefert wird. Der Dampf tritt dann wie bei den Siedegefässen zur Bestimmung des Siedepunktes in den äussern ringförmigen Raum CC, um zu verhindern, dass der Cylinder A sich abkühlt. Er verlässt schliesslich den Apparat durch das Rohr T, welches zu dem im Kühlgefäss K liegenden Schlangenrohr führt.

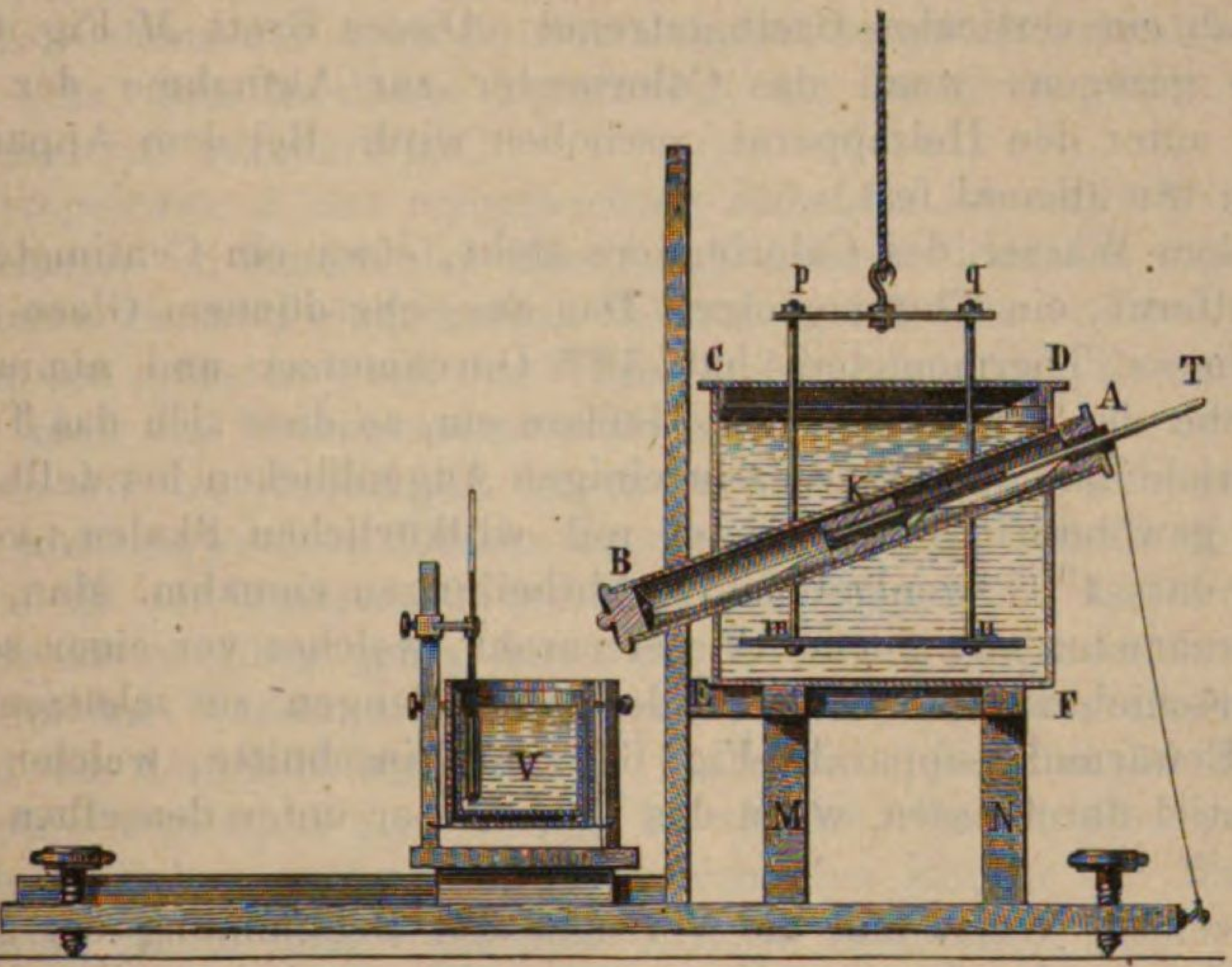
Der Cylinder A ist oben durch einen Stöpsel von Weissblech b verschlossen, durch welchen der Stiel des Thermometers hindurchgeht, welches die Temperatur der im Körbchen befindlichen Substanz anzeigt. Unten ist der Cylinder offen.

Der zur Erwärmung dienende Apparat wird von einem knieförmigen Gefässe D von Weissblech getragen, welches mit Wasser gefüllt ist, das durch oftmalige Erneuerung auf der Temperatur der umgebenden Luft gehalten wird. Diese Einrichtung ist getroffen, damit das Calorimeter H, wenn es unter den Erwärmungsapparat geschoben ist, um die erhitzte Substanz aufzunehmen, keine Wärme durch Strahlung von oben oder von dem Dampfkessel V erhalte. Das Gefäss D hat unter dem Cylinder A eine kreisförmige Oeffnung von dem Durchmesser des Cylinders A, welche während der Erhitzung der Substanz verschlossen gehalten wird durch eine hohle Kappe R, deren oberer Deckel den Cylinder A unten verschliesst.

1) *Regnault,* Ann. de chim. et de phys. T. LXXIII. Poggend. Ann. Bd. LI. Später hat Regnault die Heizvorrichtung, jedoch nicht wesentlich modificirt. Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. LXIII. In der letztern Form ist der Apparat in vortrefflicher Ausführung von L. Golaz, Rue des fossées St. Jacques 24. Paris, zu beziehen.

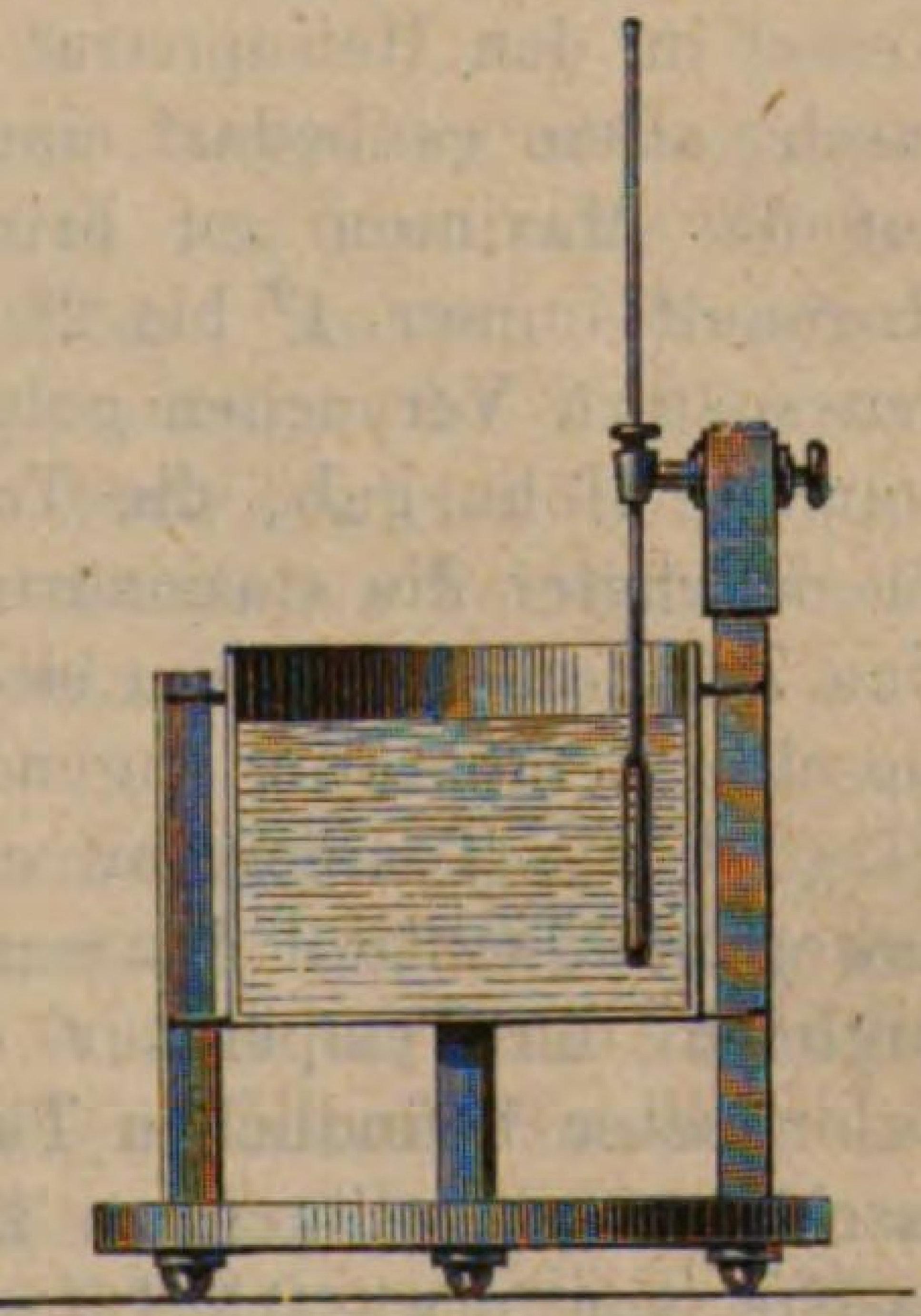
Der beschriebene Apparat gestattet die zu untersuchenden Körper nur auf eine Temperatur von etwa 100° C. zu erhitzen. Um die specifische Wärme auch bei andern Temperaturen bestimmen zu können, wandte Regnault später einen etwas anders eingerichteten Heizapparat an[1]). Derselbe bestand (Fig. 68) aus einem länglichen Gefässe $CDEF$, das auf

Fig. 68.



einem Gestelle MN steht; durch dasselbe geht ein Messingcylinder AB geneigt so hindurch, dass seine beiden offenen Enden ausserhalb münden.

Fig. 69.



In die Mitte dieses Rohres wird die Substanz gebracht, welche einer bestimmten Temperatur ausgesetzt werden soll. Dieselbe wird in Form von grössern Stücken an zwei Seidenfäden befestigt, welche durch die Röhre hindurchgehen und von den sie verschliessenden Stöpseln gehalten werden. Das Thermometer T, dessen Gefäss sich unmittelbar bei der zu erwärmenden Substanz befindet, ist mittels eines Stopfens in dem Deckel A befestigt. Man füllt je nach der Temperatur, welche man der Substanz ertheilen will, das Gefäss $CDEF$ mit Wasser von bestimmter Temperatur oder mit gestossenem Eis oder einer Kältemischung.

Das Calorimeter H Fig. 67, V Fig. 68, von welchem Fig. 69 eine etwas grössere Abbildung im Durchschnitt zeigt, in welchem das Eintauchen der Substanz im Wasser geschieht, ist von höchst dünnem Messingblech verfertigt und auf der Aussenwand sorgfältig polirt. Es wird von zwei

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XLVI. Poggend. Ann. Bd. XCVIII.

gekreuzten und straff gespannten Seidenfäden getragen, welche direkt an einem Holzschlitten oder an der Wand eines ebensolchen nur etwas weitern Gefässes befestigt sind, welches dann das Calorimeter rings umgibt, so dass zwischen den Wänden beider Gefässe sich eine Luftschicht von etwa 1^{cm} Dicke befindet. Der Schlitten bewegt sich in einer in den Tisch, auf welchem der ganze Apparat steht, eingeschnittenen Fuge. Bei der Mengung steht er seitwärts von dem Erwärmungsapparat und ist von demselben noch durch ein verticales Brett getrennt. Dieses Brett *M* Fig. 67 wird in die Höhe gezogen, wenn das Calorimeter zur Aufnahme der erwämten Substanz unter den Heizapparat geschoben wird. Bei dem Apparat Fig. 68 ist es ein für allemal fest.

In dem Wasser des Calorimeters steht, etwa ein Centimeter von der Wand entfernt, ein Thermometer. Das aus sehr dünnem Glase bestehende Gefäss dieses Thermometers hat 3^{mm} Durchmesser und nimmt fast die ganze Höhe des Wassers in dem Gefässe ein, so dass sich das Temperaturgleichgewicht mit dem Wasser in einigen Augenblicken herstellt. Regnault benutzte gewöhnlich Thermometer mit willkürlichen Skalen, von solcher Feinheit, dass 1^0 C. wenigstens 15 Abtheilungen einnahm. Man beobachtet das Thermometer mit einem Ablesefernrohr, welches vor einer senkrechten Skala verschiebbar ist, und 0,1 der Abtheilungen zu schätzen gestattet. In dem Erwärmungsapparate Fig. 67 sind Einschnitte, welche den Thermometerstiel durchlassen, wenn das Calorimeter unter denselben geschoben wird.

In welcher Weise nun die Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärmen fester oder flüssiger Körper auszuführen sind, ergibt sich darnach leicht. Um zunächst den zu untersuchenden Körper auf eine genau bestimmte Temperatur zu erheben, wird derselbe in den mittlern Cylinder des Erwärmungsapparates gebracht, und zwar bei Anwendung des Apparates Fig. 67 in dem betreffenden Körbchen. Wird dann der Dampf aus dem Kessel in den Heizapparat eingeführt, so steigt anfangs die Temperatur rasch, allein es bedarf einer Zeit von zwei Stunden, um das Thermometer auf das Maximum zu bringen, welches bei den frühern Versuchen von Regnault immer 1^0 bis 2^0 unter der Temperatur der Dämpfe blieb. Bei den spätern Versuchen gelang es, indem er dem Heizapparate ungefähr die doppelte Höhe gab, die Temperatur des Dampfes zu erreichen. Zeigt das Thermometer die stationäre Temperatur an, so setzt man die Heizung noch eine Zeit lang fort, um sicher zu sein, dass der zu untersuchende Körper dieselbe Temperatur angenommen hat, wie das Thermometer.

Ist die Temperatur erreicht, so füllt man in das Calorimeter eine gewogene Quantität Wasser, bestimmt dessen Temperatur und beobachtet zugleich die Temperatur der umgebenden Luft mit einem neben dem Calorimeter befindlichen Thermometer. Um diese Einfüllung des Wassers rasch bewerkstelligen zu können, benutzte Regnault eine geaichte Maasflasche von etwa 0,5 Liter Inhalt, für welche er das Gewicht des ausgeflossenen Wassers durch mehrfaches Entleeren der bis zu einer bestimmten Marke gefüllten Flasche bestimmt hatte. Das Wasser hatte bei der Einfüllung in das Calorimeter stets möglichst nahe dieselbe Temperatur.

Man schiebt dann rasch das Calorimeter unter den Erwärmungs-

cylinder, öffnet denselben und lässt den erwärmten Körper in das Wasser herab; man hakt den Körper rasch ab, schiebt den Schlitten an seinen frühern Platz und beobachtet den Gang der Temperatur mit dem Fernrohr, während ein Gehülfe von weitem den Körper beständig in dem Wasser herumführt.

Die Temperatur ϑ des Wassers vor dem Eintauchen ist durch Beobachtung gegeben, denn da das Verschieben des Schlittens und Herablassen des Körbchens nur etwa 30 Sekunden in Anspruch nimmt, so kann man sicher sein, dass in dieser kurzen Zeit die Temperatur des Wassers sich nicht merklich geändert hat.

Die Temperatur T der eingetauchten Substanz ist diejenige, welche das Thermometer im Innern des Heizraumes angab, denn bei dem Herablassen, welches in etwa einer halben Sekunde geschieht, und bei welchem die Substanz den grössten Theil des Weges in dem erwärmten Raume zurückgelegt hat, kann ein Wärmeverlust nicht eintreten.

Nehmen wir der Einfachheit wegen zunächst an, dass die untersuchte Substanz in nicht zu grossen Stücken angewandt sei, und dass sie die Wärme gut leitet, so ist der Moment, in welchem der Körper und das Wasser die gleiche Temperatur haben, jener, wenn das Wasser die höchste Temperatur besitzt. Denn das Wasser erhält dann nur Wärme von dem eingetauchten Körper und die Ausgleichung geht so rasch vor sich, dass, so lange der Körper Wärme abgibt, er also wärmer ist als das Wasser, die Temperatur steigt, sie muss daher am höchsten sein, wenn der Körper alle Wärme abgegeben, wenn er mit dem Wasser die gleiche Temperatur hat.

Um indess aus der beobachteten Temperatur jene zu erhalten, bis zu welcher das Wasser gestiegen sein würde, wenn keine störenden Umstände vorhanden gewesen wären, muss man berücksichtigen, dass die Temperatur des Wassers von derjenigen der Umgebung verschieden ist, und dass deshalb durch Wärmeabgabe nach aussen eine Aenderung der Temperatur eintritt.

Um diese Temperaturänderung möglichst klein zu machen, nimmt man zunächst eine so grosse Wassermenge, dass die durch den erwärmten Körper bewirkte Erwärmung nur sehr wenige Grade beträgt, da, wie wir sahen, die Abgabe der Wärme um so geringer ist, je weniger die Temperatur eines Körpers von derjenigen seiner Umgebung verschieden ist. Das Calorimeter ist zu dem Ende ferner durch die schlechtleitenden Seidenfäden an dem Holzschlitten befestigt, und, da polirte Gegenstände wenig Wärme ausstrahlen, auf der Aussenseite stark polirt.

Ferner wendet man einen zuerst von Rumford angegebenen Kunstgriff an, der darin besteht, dass man vorläufig bestimmt, um wie viel Grade das Wasser erwärmt wird, und dass man dann das Wasser vor dem Versuche so weit unter die Temperatur der Umgebung erkaltet, dass es bei eingetretenem Maximum um ebenso viel Grade über der Temperatur der Umgebung erwärmt ist, wie es vor dem Versuche unter derselben erkaltet war. Man kann dann den Versuch in zwei Perioden theilen, in der ersten ist das Calorimeter kälter als die Umgebung, es erhält Wärme von derselben; in der zweiten ist es genau um ebenso viel wärmer als die Umgebung, wie es vorhin kälter war, es gibt Wärme an die Umgebung ab. Wenn nun das Calorimeter genau ebenso lange kälter wäre, wie es wärmer ist, so würde die

Ausgleichung ganz vollständig sein; denn die Temperaturänderung eines Körpers ist, wenn er eine nur wenig von derjenigen der Umgebung verschiedene Temperatur besitzt, der Temperaturdifferenz proportional, in gleichen Zeiten würde also das kältere Calorimeter ebenso viel Wärme aufnehmen, wie das wärmere abgibt. Die Zeiten sind jedoch nicht gleich, denn das Calorimeter erwärmt sich anfangs viel rascher als später, es ist daher nach dem Eintauchen eine viel kürzere Zeit kälter wie wärmer als die Umgebung, es gibt daher mehr Wärme ab, als es aufnimmt.

Um nun diese Störung in Rechnung zu ziehen, verfuhr Regnault folgendermaassen. Vor den Versuchen füllte er in das Calorimeter eine genau eben solche Wassermenge, wie sie später zu den Versuchen gebraucht wurde, welche bis zu der höchsten Temperatur erwärmt war, welche bei den Versuchen vorkam. Dasselbe wurde dann an der freien Luft unter ganz ebensolchen Verhältnissen aufgestellt, wie sie bei den Versuchen sich fanden, und dann mit einem Thermometer der Gang der Temperatur auf das genaueste verfolgt, während zugleich ein nebengestelltes Thermometer die Temperatur der äussern Luft angab.

Nach dem von Newton aufgestellten, wie wir §. 26 sahen, für geringe Temperaturdifferenzen gültigen Gesetze der Erkaltung ist die Erkaltungsgeschwindigkeit eines Körpers in kälterer Umgebung der Temperaturdifferenz des Körpers und seiner Umgebung proportional; d. h. die in gleichen Zeiten eintretenden Temperaturerniedrigungen verhalten sich wie die Temperaturdifferenz zwischen Körper und Umgebung. Bezeichnen wir daher die Temperatur der Umgebung mit t', die mittlere Temperatur des Calorimeters in einer Minute mit t, und die Temperaturerniedrigung in eben der Minute mit Δt, so ist

$$\Delta t = A\,(t - t').$$

Als die mittlere Temperatur während einer Minute bezeichnen wir darin die halbe Summe der im Anfang und am Ende der Minute beobachteten Temperatur. Man berechnet nun aus t, t' und der während einer Minute beobachteten Temperaturabnahme Δt die Constante A, indem man zur Controle die Beobachtungen der auf einander folgenden Minuten benutzt und aus sämmtlichen Werthen A das Mittel nimmt, und benutzt dann die so bestimmte Gleichung zur Berechnung der Temperaturänderungen während der Versuche.

Zu dem Ende wird von dem Moment an, wo der Körper eingetaucht ist und das Thermometer wieder vor dem Fernrohr steht, die Temperatur beobachtet und zugleich mit einem Chronometer die Zeit bestimmt. Im Moment des Eintauchens ist die Temperatur des Calorimeters ϑ, nach einer Minute sei sie t_1, dann ist die mittlere Temperatur $\frac{\vartheta + t_1}{2}$ und die in dieser Zeit nach aussen abgegebene oder wenn t' grösser ist wie $\frac{\vartheta + t_1}{2}$ empfangene Wärme ist

$$\Delta t = A\left(\frac{\vartheta + t_1}{2} - t'\right).$$

Ist am Ende der zweiten Minute die Temperatur t_2, so ist die Temperaturerniedrigung oder Erhöhung in dieser

$$\Delta t = A\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t'\right)$$

und so fort. Ist nun nach irgend einer Anzahl Minuten — bei Regnault reichten meist 2—4 Minuten hin — das Maximum t erreicht, so hat man zu derselben die Summe aller so berechneten Δt hinzuzufügen, in der Summe natürlich alle negativen Δt auch abgezogen, um die wahre Temperatur t zu erhalten, welche ohne diese Störung eingetreten sein würde. Ist nun t das beobachtete Maximum und bezeichnen wir die berechnete Summe mit $\Sigma\Delta t$, so ist das wirkliche Maximum gleich $t + \Sigma\Delta t$, und die Gleichung, aus welcher die specifische Wärme berechnet wird, ist

$$p \,.\, c\,(T - t) = (P + \Pi)\,(t + \Sigma\Delta t - \vartheta),$$

denn $(P + \Pi)\ \Sigma\Delta t$ ist die Wärmemenge, welche in Folge der Wärmeabgabe nach aussen verloren gegangen ist.

Wir haben bisher vorausgesetzt, die zu untersuchende Substanz sei ein guter Wärmeleiter, sie habe also zur Zeit des Temperaturmaximums alle Wärme an das Wasser abgegeben. Man erkennt das daran, dass das Maximum rasch eintritt und nur eine sehr kurze Zeit dauert, indem, sobald der Körper keine Wärme mehr an das Wasser abgibt, die Temperatur durch die Wärmeabgabe nach aussen sinkt. Bei allen Körpern, welche in hinreichend grossen Stücken vorhanden waren, um in das Körbchen eingefüllt werden zu können, war das der Fall, bei allen diesen konnte also in der soeben beschriebenen Weise verfahren werden.

Auch bei den Flüssigkeiten bedurfte es, wie die Versuche zeigten, keiner weitern Correction. Dieselben wurden in Röhren von sehr dünnem Glase gefüllt, die ungefähr 15^{mm} Durchmesser hatten. Die Röhren werden so weit gefüllt, dass nur der zur Ausdehnung der Flüssigkeiten nothwendige Raum übrig bleibt, und dann geschlossen. Sie werden wie die festen Körper erhitzt. Bei der Berechnung der specifischen Wärme muss diejenige des Glases in Rechnung gezogen werden.

Wenn die Substanzen pulverförmig sind, wie bei den meisten Metallen und Metalloxyden, so gelingt es zuweilen durch gelindes Anfeuchten, Formen von Kügelchen und folgendes Trocknen dieselben in so grosse Stücke zusammen zu backen, dass man sie wie gewöhnlich untersuchen kann. Auch dann bedarf es keiner weitern Correction, da dann das Maximum der Temperatur sehr bald eintritt und nur einen Moment dauert.

Ist das aber nicht möglich, so muss man die pulverförmige Substanz in Gefässe einschliessen. Zu dem Ende stampft Regnault die Pulver so fest als möglich in Cylinder von äusserst dünnem Messingblech von circa 15^{mm} Durchmesser, und erwärmt sie wie die Flüssigkeiten.

Da aber alle diese Pulver sehr schlecht die Wärme leiten, so muss dann an dem Versuche noch eine weitere Correction angebracht werden. Es tritt nämlich in dem Falle das Maximum nur sehr langsam ein, und dann erhält es sich längere Zeit stationär, ohne dass die Temperatur wieder sinkt. Daraus folgt, dass zur Zeit, wo das Maximum eintritt, der Körper noch nicht die Temperatur des Wassers angenommen hat, sondern dass er noch wärmer ist. Denn das Maximum tritt jetzt ein und dauert so lange, als das Wasser durch Wärmeabgabe nach aussen ebenso viel Wärme verliert, wie es von dem wärmern Körper erhält.

Man kann indess auch dann durch ein etwas geändertes Beobachtungsverfahren leicht die specifische Wärme bestimmen, indem man nämlich den Gang der Temperatur des Calorimeters so lange verfolgt, bis der eingetauchte Körper sicher die Temperatur des Wassers angenommen hat, und dann die Wärmemenge berechnet, welche das Calorimeter während der ganzen Zeit, während welcher der Körper eingetaucht war, nach aussen hin abgegeben hat. Ob der Körper die Temperatur des Wassers angenommen hat oder nicht, das erkennt man leicht am Gange der Temperatur des Calorimeters. Setzen wir, was in der Regel der Fall sein wird, voraus, dass am Schlusse des Versuches die Temperatur des Calorimeters höher ist als diejenige der Umgebung, so wird die Temperatur des Calorimeters nach erreichtem Maximum wieder sinken; da aber anfänglich das Calorimeter von dem eingetauchten Körper noch Wärme empfängt, so sinkt die Temperatur anfangs langsamer als später; je mehr aber die Temperatur des Körpers jener des Calorimeters sich nähert, um so rascher sinkt die Temperatur des Calorimeters, da ein um so geringerer Bruchtheil der von dem Calorimeter abgegebenen Wärme von dem Körper her wieder ersetzt wird. Ist schliesslich die Temperatur des Körpers keine höhere mehr als jene des Calorimeters, so wird in gleichen Zeiten die Temperaturerniedrigung des Calorimeters immer dieselbe sein, oder wenn man sehr lange beobachtet, so dass die Temperatur des Calorimeters jener der Umgebung sehr nahe kommt, wieder abnehmen. Sobald die Temperaturabnahme in gleichen Zeiten dieselbe ist oder mit wachsender Zeit wieder kleiner wird, kann man sicher sein, dass die Temperatur des Körpers gleich jener des Calorimeters ist. Setzt man dann eine dieser Temperaturen als die dem Körper und Calorimeter gemeinschaftliche, so hat man nur die bis zu dem Eintritt dieser Temperatur nach aussen abgegebene Wärmemenge in Rechnung zu ziehen, um nach der vorhin angegebenen Gleichung die specifische Wärme auch schlecht leitender Körper zu berechnen. Es ist dabei gleichgültig, welche der zuletzt beobachteten Temperaturen man als die Endtemperatur t in die Gleichung einsetzt, vorausgesetzt nur, dass sie dem Maximum nicht zu nahe ist, so dass man sicher sein kann, dass der Körper nicht mehr wärmer ist als das Calorimeter, da man eben die nach aussen abgegebene Wärme direkt in Rechnung zieht.

Die Art, wie Regnault dieses Verfahren später zur Anwendung brachte und den Werth der Correction $\Sigma \Delta t$ berechnete, ist nach der Angabe von Pfaundler[1]) folgende. Vor dem Einbringen des erwärmten Körpers in das Calorimeter wird die Temperatur des Kühlwassers und zwar von 20 zu 20 Sekunden eine Zeit lang, etwa 2 Minuten, beobachtet, um die vor dem Eintauchen stattfindende Temperaturänderung für je 20″ und die im Momente des Eintauchens vorhandene Temperatur ϑ zu erhalten. Der Versuch wird dann so geleitet, dass mit dem Schlage der 20. Sekunde nach der letzten Beobachtung der erwärmte Körper in das Calorimeter eingetaucht wird, und dass das Calorimeter dann wieder so rasch an seine Stelle gebracht wird, dass man mit dem Schlage der 40. Sekunde nach der letzten Beobachtung die Temperatur des Calorimeters wieder ablesen kann. Von da

1) *Pfaundler,* Poggend. Ann. Bd. CXXVIII.

ab wird dann mit der Ablesung der Temperatur jede 20″ so lange fortgefahren, bis nach erreichtem Maximum die Abnahme der Temperatur innerhalb 20″ constant geworden ist.

Hat man nun vor dem Eintauchen die Temperaturen $\tau_1, \tau_2 \ldots \tau_n$ beobachtet, worin $\tau_2 = \tau_1 - v$, $\tau_n = \tau_{n-1} - v$ ist, also v die innerhalb 20″ stattfindende Aenderung der Temperatur des Calorimeters bedeutet, welche positiv zu setzen ist, wenn das Calorimeter eine höhere Temperatur hat als die Umgebung, die Temperatur desselben somit sinkt, negativ dagegen, wenn die Temperatur steigt, so ist zunächst die Temperatur ϑ im Momente des Eintauchens gleich $\tau_n - v$.

Sei dann die Reihe der beobachteten Temperaturen des Calorimeters

$$\vartheta_1, \vartheta_2 \ldots \ldots \qquad \vartheta_n, \tau'_1, \tau'_2, \tau'_3, \ldots \tau'_n,$$

wobei vorausgesetzt werden mag, dass von der Temperatur ϑ_n an sicher die weitere Temperaturabnahme ganz regelmässig erfolgt, also $\vartheta_n - \tau'_1 = \tau'_1 - \tau'_2 = \tau'_2 - \tau'_3 \ldots = v'$ sei, so ist als Temperatur t in der Gleichung

$$pc\,(T - t) = (P + \Pi)\,(t + \Sigma \varDelta t - \vartheta)$$

die beobachtete Temperatur ϑ_n einzusetzen. Es handelt sich dann somit nur mehr um die Bestimmung von $\Sigma \varDelta t$. Den Werth derselben erhalten wir auf folgende Weise. Die Abkühlung innerhalb irgend einer Periode von 20″ können wir nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz der Differenz zwischen der mittlern Temperatur des Calorimeters und der Umgebung proportional setzen. Ist deshalb die am Anfange der Periode beobachtete Temperatur ϑ_r, die am Ende beobachtete ϑ_{r+1}, x die Temperatur der Umgebung, so können wir setzen

$$\varDelta t = a\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - x\right) \quad . \quad . \quad . \quad 1),$$

worin a und x unbekannt sind. Zur Elimination von x und a dienen dann die Beobachtungen vor dem Eintauchen und jene nach dem Constantwerden der Temperaturabnahme, also die Beobachtungen von v und v'. Denn bezeichnen wir die mittlere Temperatur des Calorimeters vor dem Eintauchen also

$$\frac{\tau_1 + \tau_2 + \ldots \tau_n}{n} = \tau,$$

so haben wir ebenso

$$v = a\,(\tau - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2).$$

Nennen wir den Mittelwerth der nach dem Constantwerden der Temperaturabnahme noch beobachteten Temperaturen also

$$\frac{\tau'_1 + \tau'_2 + \ldots \tau'_n}{n} = \tau',$$

so ist ferner

$$v' = a\,(\tau' - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3).$$

Aus den Gleichungen 1) und 2) folgt nun

$$\varDelta t = v + a\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - \tau\right) \quad . \quad . \quad . \quad 4),$$

aus den Gleichungen 1) und 3)

$$\Delta t = v' + a\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - \tau'\right) \quad . \; . \; . \; 5)$$

und aus den beiden letzten Gleichungen

$$a = \frac{v' - v}{\tau' - \tau}.$$

Setzen wir diesen Werth in die Gleichung 4), so wird in lauter bekannten Grössen

$$\Delta t = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_r + \vartheta_{r+1}}{2} - \tau\right).$$

Nach dieser Gleichung können wir für jede Periode von 20″ die Abkühlung berechnen. Für die erste Periode nach dem Eintauchen wird

$$\Delta t = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta + \vartheta_1}{2} - \tau\right),$$

für die zweite

$$\Delta t = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} - \tau\right),$$

für die *n*te

$$\Delta t = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - \tau\right).$$

Die Summe aller dieser Werthe Δt ist das gesuchte $\Sigma \Delta t$, dieselbe wird, wie sich unmittelbar durch Summation aller Ausdrücke für die einzelnen Δt ergibt,

$$\Sigma \Delta t = nv + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\sum_1^{n-1} \vartheta_r + \frac{\vartheta_n + \vartheta}{2} - n\tau\right),$$

worin das Zeichen $\sum_1^{n-1} \vartheta_r$ die Summe aller beobachteten Temperaturen von ϑ_1 bis ϑ_{n-1} bedeutet.

Damit sind sämmtliche Grössen in der allgemeinen Gleichung für die specifische Wärme bestimmt, auch dann, wenn die eingetauchten Körper die Wärme schlecht leiten. Dass dieselbe Methode auch bei gut leitenden Körpern angewandt werden kann, ja den Vorzug vor der frühern vorhin angeführten Methode von Regnault verdient, bedarf wohl keiner besondern Begründung, da man selbst bei den bestleitenden Körpern nicht annehmen kann, dass im Moment des erreichten Maximums die Temperatur des eingetauchten Körpers jener des Wassers schon ganz genau gleich ist. Man wird deshalb am besten diese Methode bei allen Bestimmungen specifischer Wärme anwenden.

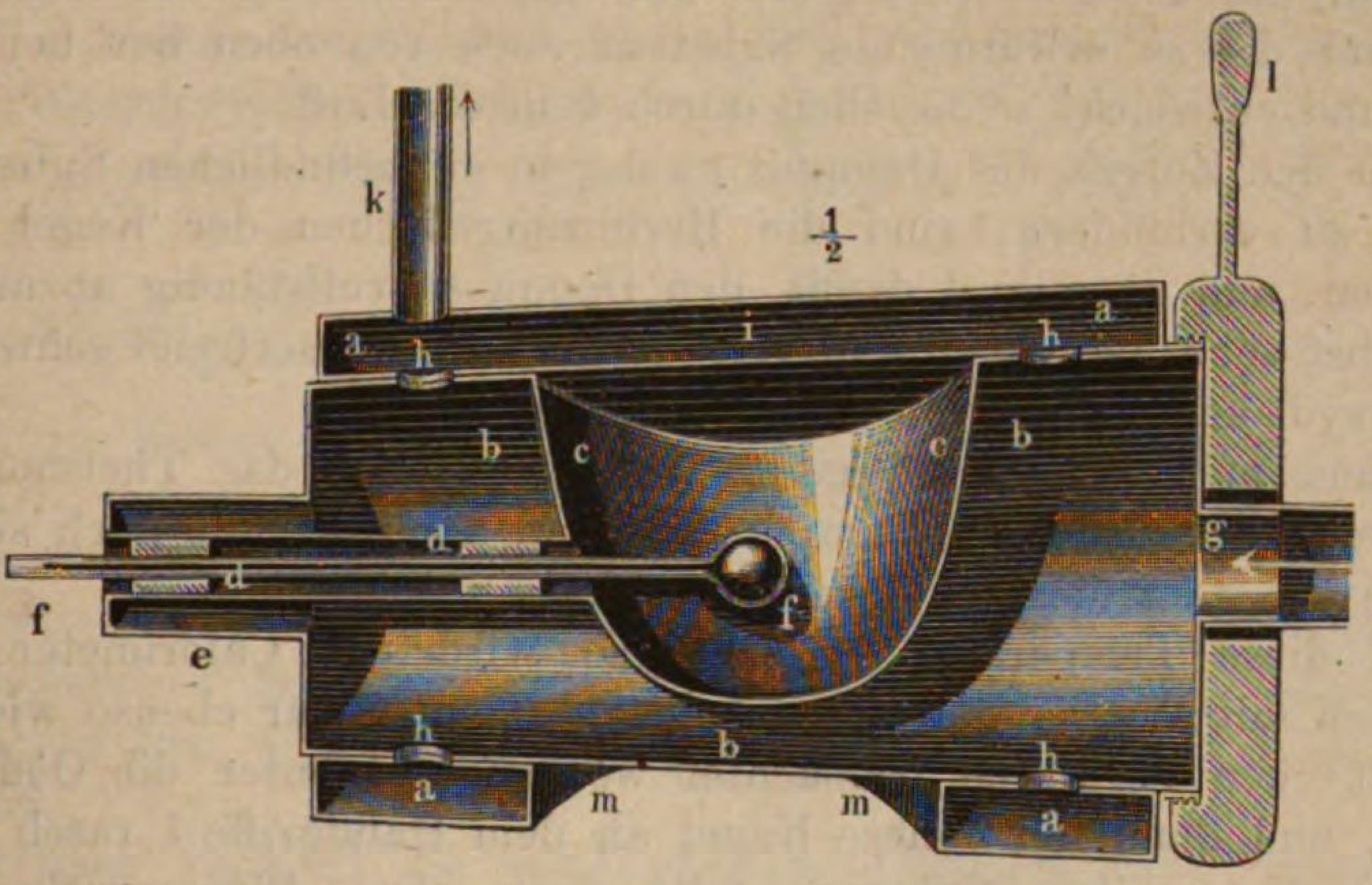
Das von Neumann[1]) angegebene, später von Pape[2]) benutzte und ausführlicher beschriebene Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärme unterscheidet sich von dem Regnault'schen durch eine andere Einrichtung des Heizapparates und durch eine andere Berechnung der Temperatur t sowie des Correctionsgliedes $\Sigma \Delta t$.

---

1) *Neumann*, Poggend. Ann. Bd. XXIII.
2) *Pape*, Poggend. Ann. Bd. CXX.

Die Einrichtung des Heizapparates zeigt Fig. 70 im Durchschnitt. Ein fast cylindrischer abgestumpfter doppelter Kegelmantel *aa* aus

Fig. 70.



starkem Messingblech umschliesst einen ihm eingeschliffenen ebenfalls abgestumpften drehbaren hohlen Kegel *bb*. Diesem letztern ist von der Seite her ein fast halbkugelförmiges offenes Messinggefäss *cc* so eingelöthet, dass es tief in sein Inneres hineinragt, und in ihm eine nach aussen offene Höhlung bildet, ohne dabei die der Oeffnung gegenüberliegende Wand zu berühren.

In die Wand des kugelförmigen Gefässes ist in der Richtung der Kegelaxe eine cylindrische, an beiden Seiten offene Röhre *dd* eingelöthet und von hier ab durch die kleinere Endfläche des Kegels hindurchgeführt. Diese Röhre ist, soweit sie aus dem Kegel hervorragt, von einer weitern Röhre *e* umgeben, mit der sie am Ende durch einen schmalen Kreisring zusammengelöthet ist. Der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren bildet eine Fortsetzung des Hohlraumes *bb*. Die Röhre *dd* dient zur Aufnahme eines Thermometers, welches mit mehreren Pfropfen so in derselben befestigt wird, dass das Thermometergefäss *f* sich in der Mitte des Hohlraums *cc* befindet.

An der Stelle, an welcher die Mündung der Höhlung *cc* den innern Mantel des äussern Doppelkegels berührt, ist durch denselben eine Oeffnung *mm* geschnitten, deren Durchmesser etwas grösser ist als die Höhlung; die Schnittränder der beiden Mäntel sind durch einen Messingring zusammengelöthet, so dass der innere Raum *aa* vollständig gegen aussen abgeschlossen ist. Die Oeffnung *mm* dient dazu, die zu untersuchende Substanz in den Raum *cc* zu bringen; dieselbe wird in kleinen Stücken um das Gefäss des Thermometers gelegt. Zu dem Ende wird der äussere Kegel auf dem innern um 180^0 gedreht, so dass die Oeffnung *mm* sich über der Mündung von *cc* befindet. Ist die Substanz eingefüllt, so wird der äussere Kegel wieder zurückgedreht, und der Apparat durch einen an dem äussern Kegel angebrachten, in der Zeichnung fortgelassenen Träger fest aufgestellt, so dass die Oeffnung des Gefässes *cc* oben, die Oeffnung *m* unten ist. Dabei wird das kohnische Rohr *g* in ein Dampfzuleitungsrohr hineingesteckt, in

welches dasselbe eingeschliffen ist. Der in einem Wasserkessel entwickelte Dampf tritt so zunächst in den innern Hohlkegel und umspült das Körbchen *cc* von allen Seiten, geht dann durch passend angebrachte Oeffnungen *h* in den Hohlraum des äussern Kegels, um eine Abkühlung des Innern zu verhüten und die zu erwärmende Substanz auch von oben her bei *i* zu umgeben, und entweicht schliesslich durch *k* in die Luft.

Um den Zutritt des Dampfes zu der in *cc* befindlichen Substanz vollständig zu verhindern, sind die Berührungsflächen der Kegel mit Fett bestrichen, und es gelingt damit, den Dampf so vollständig abzuschliessen, dass selbst sehr hygroskopische Substanzen, wie wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, keine Spur von Feuchtigkeit anzeigen.

Schon nach $^3/_4$ bis höchstens 1 Stunde zeigt das Thermometer die Temperatur des siedenden Dampfes an, man kann deshalb auch sicher sein, dass die Substanz dieselbe Temperatur hat.

Ist diese Temperatur erreicht, so wird das Calorimeter, welches inzwischen mit Wasser gefüllt, und dessen Temperatur ebenso wie bei dem Regnault'schen Verfahren beobachtet worden ist, unter die Oeffnung *mm* gestellt, und dann der innere Kegel an dem Handgriffe *l* rasch um 180^0 gedreht; die erhitzte Substanz fällt dann ohne Wärmeverlust in das Calorimeter, so dass sie mit der Temperatur des siedenden Dampfes in das Wasser hineinfällt. Die Temperaturen T und ϑ sind damit bestimmt.

Die weitere Beobachtung ist dann dieselbe wie bei dem vorhin beschriebenen Verfahren, in bestimmten Zeitintervallen wird die Temperatur des Calorimeters notirt und die Beobachtung so lange fortgesetzt, bis das Maximum überschritten ist und die gleichmässige Abkühlung eintritt.

Zur Berechnung der specifischen Wärme der zu untersuchenden Substanz stellt dann Neumann die Temperatur des Körpers sowohl als des Calorimeters nach den Gesetzen der Wärmeleitung als eine Function der Zeit dar. Bezeichnen wir zur Zeit x nach dem Eintauchen des Körpers in das Calorimeter die Temperatur des Körpers mit t, des Calorimeters mit ϑ, der Umgebung mit τ, so wird sich in der unendlich kleinen Zeit dx die Temperatur des Körpers um dt, die des Calorimeters um $d\vartheta$ ändern; beide Aenderungen lassen sich leicht darstellen. Bezeichnen wir die Oberfläche der eingetauchten Substanz mit o, ihr äusseres Wärmeleitungsvermögen gegen Wasser mit h, so gibt der Körper in der Zeit dx an das Wasser die Wärmemenge

$$ho\,(t - \vartheta)\,dx$$

ab; in Folge dessen sinkt seine Temperatur um dt, somit ist

$$-\,pcdt = ho\,(t - \vartheta)\,dx$$

$$dt = -\frac{ho}{pc}(t - \vartheta)\,dx \quad . \quad . \quad . \quad 1).$$

Bezeichnen wir die Oberfläche des Calorimeters mit O, das äussere Wärmeleitungsvermögen gegen Luft mit H, so gibt das Calorimeter nach aussen in derselben Zeit die Wärmemenge

$$HO\,(\vartheta - \tau)\,dx$$

ab, während es von dem eingetauchten Körper die eben abgeleitete Wärme-

menge $ho\,(t - \vartheta)\,dx$ erhält. Die von dem Calorimeter wirklich in der Zeit dx aufgenommene Wärmemenge ist somit die Differenz beider oder

$$ho\,(t - \vartheta)\,dx - HO\,(\vartheta - \tau)\,dx.$$

Die Temperatur des Calorimeters ändert sich dadurch um $d\vartheta$, somit ist, da der Wasserwerth des Calorimeters gleich $P + \Pi$ ist,

$$(P + \Pi)\,d\vartheta = ho\,(t - \vartheta)\,dx - HO\,(\vartheta - \tau)\,dx$$

oder

$$d\vartheta = \frac{ho}{P + \Pi}(t - \vartheta)\,dx - \frac{HO}{P + \Pi}(\vartheta - \tau)\,dx \quad . \quad . \quad . \quad 2).$$

Durch die beiden Gleichungen 1) und 2) sind sowohl ϑ als t in ihrer Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die weitere Behandlung dieser Gleichungen würde uns hier zu weit führen, wir verweisen deshalb auf die vorhin beweits erwähnte Abhandlung von Pape, in welcher die Rechnungen, deren schliessliches Resultat den Werth von c mit Hülfe mehrerer aus den Beobachtungen abzuleitenden Constanten ergibt, vollständig durchgeführt sind.

Theoretisch verdient die Methode von Neumann ohne Zweifel den Vorzug vor der Regnault'schen, indess abgesehen davon, dass der Neumann'sche Heizapparat rascher und sicherer die Temperatur des zu untersuchenden Körpers auf jene der Dämpfe zu bringen gestattet, lässt die Neumann'sche Berechnungsweise kaum genauere Resultate erreichen als die Regnault'sche, da man zur Ableitung der in den Gleichungen vorkommenden Constanten mehrfache ungenaue Annahmen machen muss.

Die Methoden von Regnault und Neumann bedürfen zu jedem einzelnen Versuche eine ziemlich lange Zeit, sie haben ferner den in manchen Fällen störenden Nachtheil, dass die erhitzte Substanz direkt in die Flüssigkeit des Calorimeters gebracht werden muss. Bei Untersuchung poröser Körper kann hierdurch in Folge der Verdichtung des Wassers an den Körpern eine Störung durch die sogenannte Benetzungswärme eintreten. Benetzt man nämlich poröse oder pulverförmige Körper mit Wasser, so tritt durch die Verdichtung des Wassers an denselben allein schon eine Temperaturerhöhung ein; wenn deshalb beim Einbringen solcher Substanzen in das Calorimeter eine solche Wärmeentwicklung durch Benetzen eintritt, muss der für die specifische Wärme erhaltene Werth zu gross erscheinen. Ausserdem führt das direkte Einbringen der Körper die Unbequemlichkeit herbei, dass man bei Untersuchung löslicher Körper das Wasser des Calorimeters durch eine andere Flüssigkeit ersetzen muss.

Kopp[1]) hat deshalb das Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärme etwas modificirt, und demselben eine Form gegeben, welche auch die specifische Wärme solcher Substanzen mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen gestattet, von denen nur wenige Gramme zu Gebote stehen.

Bei dem Kopp'schen Verfahren wird die zu untersuchende Substanz in kleinen Stückchen in ein dünnwandiges Glasrohr, die Hälfte eines gewöhnlichen Reagenzcylinders, etwa 6^{cm} lang und $1^{cm},5$ Durchmesser, gefüllt und dann eine Flüssigkeit von bekannter specifischer Wärme, welche

1) *Kopp*, Liebig's Annalen. III. Supplementband. 1864 und 1865.

die zu untersuchende Substanz nicht auflöst, nachgegossen, so dass sie die von den Stückchen gelassenen Zwischenräume ausfüllt und die Substanz bedeckt. Das Rohr wird dann mit einem Stöpsel verschlossen, in welchem sich ein starker Messingdraht befindet, der in der Axe der Röhre 1 Decim. hervorragt.

Als Heizapparat dient ein Quecksilberbad, in welches das Glasröhrchen so tief eingesenkt ist, dass das untere Ende des Pfropfens sich noch unter Quecksilber befindet; das Röhrchen wird in dieser Lage dadurch erhalten, dass der Messingdraht in einem Stative fest eingeklemmt wird. Um die Temperatur des Quecksilberbades in einer beliebigen Höhe leicht für längere Zeit constant zu erhalten, senkt man dasselbe in ein Oelbad, welches selbst auf einem kleinen Sandbade steht. Man kann sich das Bad sehr bequem mit Hülfe zweier in einander passender Bechergläser herstellen. In das grössere Becherglas wird so viel Oel gefüllt, dass nach Einsenken und Füllen des kleinern Glases mit Quecksilber der Zwischenraum zwischen beiden Gläsern bis etwa 1^{cm} über dem Quecksilber mit Oel gefüllt ist. Mit einiger Aufmerksamkeit gelingt es dann leicht, durch Reguliren der unter dem kleinen Sandbad brennenden Gasflamme die Temperatur des Bades so constant zu halten, dass sie im Laufe von Stunden nicht um halbe Grade schwankt. Diese Constanz ist vollständig hinreichend, da bei dieser Anordnung der Versuche und den angegebenen Dimensionen der Glasröhre 10 Minuten bis höchstens eine Viertelstunde hinreichen, dass der Inhalt des Gläschens die Temperatur des Quecksilbers annimmt. Die Erwärmung der in dem Gläschen befindlichen Substanz wird nämlich durch die in das Gläschen gebrachte Flüssigkeit, welche zwischen den Stückchen circulirt, wesentlich beschleunigt. Das, und die ebenfalls durch die Flüssigkeit vermittelte rasche Abkühlung im Calorimeter ist auch der Grund, weshalb Kopp zu der zu untersuchenden Substanz in das Gläschen die Flüssigkeit einfüllt. Die Temperatur des Quecksilberbades wird mit einem feinen Thermometer beobachtet.

Das Calorimeter ist entsprechend den Dimensionen des Gläschens sehr viel kleiner als bei den Versuchen nach der Methode von Regnault oder Neumann; es enthielt bei den Versuchen von Kopp nur etwa 27 Gramm Wasser, bei später von mir und in meinem Laboratorium angestellten Versuchen etwa 40 Gramm. Dasselbe ist aus dünnstem Messingblech von ovalem Querschnitt und mit 3 Füssen aus möglichst dünnem harten Messingdraht versehen; es wird in der Nähe des Heizapparates aufgestellt, so dass man mit einer Bewegung des Armes das Gläschen aus dem Quecksilberbad in das Calorimeter bringen kann. Um es gegen die Strahlung des Bades und des Beobachters zu schützen, wird es am besten mit einem unten und oben offenen weiten Messingcylinder umgeben, in dessen Mitte es aufgestellt wird. In dem Calorimeter befindet sich ein Rührer, der mit zwei Ausschnitten entsprechend der Grösse des Thermometergefässes und des Gläschens versehen ist.

Bei seinen Versuchen verfuhr nun Kopp so, dass er während der Zeit, während welcher das Gläschen sich im Quecksilberbade befand, das Calorimeter mit einer gewogenen Quantität Wasser füllte, dessen Temperatur nahezu ebenso viel niedriger war als die Temperatur der Umgebung, wie die Temperatur des Calorimeters am Ende des Versuchs höher war als jene der

Umgebung. Es wurde dann das Calorimeter an seine Stelle gebracht, der Rührer eingesetzt, und das Thermometer eingesenkt und so an einem Stative befestigt. Nachdem dann die Temperatur des Calorimeters beobachtet war, wurde rasch das erwärmte Gläschen aus dem Quecksilberbade in das Calorimeter gebracht und durch Einklemmen des Drahtes in einem Stative in verticaler Stellung festgehalten. Sofort wurde dann der Rührer des Calorimeters in Bewegung gesetzt, und so lange in Bewegung erhalten, bis das Maximum der Temperatur erreicht und kurze Zeit beobachtet war.

Die zur Berechnung der specifischen Wärme nothwendigen Daten ergeben sich daraus folgendermaassen. Die Anfangstemperatur des Calorimeters ϑ ist unmittelbar vor dem Eintauchen direkt beobachtet, ebenso die Anfangstemperatur des erhitzten Körpers T an dem Thermometer des Quecksilberbades. Die Endtemperatur t des Calorimeters ist die beobachtete Maximaltemperatur. Man kann indess nicht annehmen, dass die Endtemperatur des Gläschens dann schon jener des Wassers gleich ist. Um dieselbe zu bestimmen, verfuhr Kopp so, dass er ein ebensolches Gläschen, wie es zu den Versuchen benutzt wurde, mit Wasser füllte, in dasselbe ein feines Thermometer einsenkte, das Gläschen erwärmte und dann in das Calorimeter einführte. Er beobachtete dann an dem in das Gläschen eingesenkten Thermometer direkt die Temperatur des Wassers, wenn das Maximum der Temperatur im Calorimeter erreicht war. Es zeigte sich dann, dass die Temperatur des Wassers im Gläschen im Mittel noch eine $0^0,27$ höhere Temperatur hatte als das Wasser im Calorimeter. Als Endtemperatur der erwärmten Substanz nahm deshalb Kopp eine um $0^0,3$ C. höhere als die beobachtete Maximaltemperatur. Von einer Temperaturcorrection wegen der Ausstrahlung an die Umgebung glaubte Kopp in Folge der Anwendung des Rumford'schen Kunstgriffes Abstand nehmen zu können.

Ist nun

p das Gewicht der angewandten Substanz,
π der Wasserwerth des eingetauchten Gläschens,
π_1 das Gewicht, k die specifische Wärme der Füllflüssigkeit,
Π der Wasserwerth des mit Wasser gefüllten Calorimeters sammt Rührer und eingetauchtem Theil des Thermometers,
T die Anfangstemperatur, t_1 die Endtemperatur des eingetauchten Gläschens,
ϑ die Anfangstemperatur, t die Endtemperatur des Calorimeters,

so ergibt sich die specifische Wärme c der untersuchten Substanz aus der Gleichung

$$(p \, . \, c + \pi + \pi_1 \, . \, k)\,(T - t_1) = \Pi \, . \, (t - \vartheta),$$

somit

$$c = \frac{\Pi\,(t - \vartheta) - (\pi + \pi_1\, k)\,(T - t_1)}{p\,(T - t_1)}.$$

Das beschriebene Verfahren von Kopp kann die Genauigkeit der nach den vorhin besprochenen Methoden erhaltenen Resultate nicht erreichen, und zwar hauptsächlich deshalb, weil die von der untersuchten Substanz abgegebene Wärme nur einen im Allgemeinen nicht sehr grossen Bruchtheil der gesammten in das Calorimeter übergegangenen Wärme bildet, die sämmtlichen unvermeidlichen Beobachtungsfehler sich aber schliesslich auf das Glied $p \, . \, c\,(T - t_1)$ concentriren.

Man kann indess eine beträchtlich grössere Genauigkeit, als Kopp sie für erreichbar hielt, mit diesem Verfahren erzielen, wenn man die Beobachtung der Temperaturen des Calorimeters in der früher besprochenen Weise durchführt, da dann die immerhin unsichere Correction für die Endtemperatur des untersuchten Körpers fortfällt, und da der Rumford'sche Kunstgriff nicht ausreicht, um die Correction wegen der Ausstrahlung an die Umgebung überflüssig zu machen. Ich habe deshalb das Kopp'sche Verfahren später in der Weise modificirt[1]), dass ich die Temperatur des Calorimeters von 20″ zu 20″ so lange beobachtete, bis das Sinken derselben stationär wurde. Es wurde vier bis fünf Mal 20″ vor dem Eintauchen mit den Beobachtungen begonnen, mit dem Schlage der 20. Sekunde nach der letzten Beobachtung das Gläschen in das Calorimeter eingetaucht und dann noch etwa 15 Mal 20″ beobachtet; das regelmässige Sinken trat in der Regel nach 10 bis 12 Intervallen ein, während das Maximum in dem 5. Intervall eintrat, und schon in dem ersten Intervall die Temperaturerhöhung des Calorimeters etwa $^5/_6$ der ganzen eintretenden Temperaturerhöhung betrug. Gleichzeitig nahm ich die Dimensionen des Calorimeters und die Gewichte der untersuchten Substanz etwa doppelt so gross wie Kopp. Auf diese Weise gelang es mir, nach dem so äusserst bequemen Verfahren von Kopp Resultate zu erhalten, die an Genauigkeit denen von Regnault und Neumann nicht sehr weit nachstehen.

Ganz vortrefflich ist das so modificirte Kopp'sche Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten. Setzen wir in obiger Gleichung $p = 0$, so erhalten wir die specifische Wärme der in dem Gläschen enthaltenen Flüssigkeit, wenn wir dieselbe nach k auflösen. Setzen wir nun die nach dem modificirten Verfahren sich ergebende Temperaturcorrection wie früher gleich $\Sigma \Delta t$ und beachten, dass dann $t_1 = t$, so wird

$$k = \frac{\Pi \, (t + \Sigma \Delta t - \vartheta) - \pi \, (T - t)}{\pi_1 \, (T - t)}.$$

Da hier fast die gesammte in das Calorimeter übergetretene Wärme aus der untersuchten Flüssigkeit herrührt, so fällt der Hauptumstand, der gegen die Genauigkeit des Kopp'schen Verfahrens bei seiner Anwendung für feste Körper spricht, hier fort. Es ist bei demselben nur, wie bei den frühern Methoden darauf zu achten, dass die Temperaturbestimmungen mit der nothwendigen Genauigkeit gemacht werden, dass besonders die Temperaturänderungen des Calorimeters sicher bis auf $0^0{,}01$ bestimmt werden.

Um die Art der Beobachtungen und Rechnungen zu übersehen, mag im Folgenden ein Versuch vollständig mitgetheilt werden; ich nehme dazu einen von mir ausgeführten Versuch über die specifische Wärme des natürlichen Graphit. Das angewandte Verfahren ist das Kopp'sche.

Mit den für dasselbe angegebenen Zeichen war

$$\Pi = 45{,}28 \qquad p = 4{,}575 \qquad \pi = 0{,}468,$$

als Füllflüssigkeit war Wasser genommen, $\pi_1 = 3{,}346$, der Werth von k ist also gleich 1.

Das Gläschen mit Wasser und Graphit war im Quecksilberbad auf $65^0{,}15$ C. erwärmt, somit $T = 66^0{,}15$.

1) *A. Bettendorff* und *A. Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIII.

Die im Calorimeter beobachteten Temperaturen waren folgende.

Nach Sekunden	Temper.	Nach Sekunden	Temper.
0. 20″	19°,78 C.	9. 20″	24°,22 C.
1. 20″	19°,80 „	10. 20″	24°,22 „
2. 20″	19°,82 „	11. 20″	24°,22 „ —
3. 20″	19°,84 „	12. 20″	24°,215 „
4. 20″ Moment des Eintauchens		13. 20″	24°,215 „ —
5. 20″	23°,54 „	14. 20″	24°,210 „
6. 20″	24°,10 „	15. 20″	24°,207 „
7. 20″	24°,19 „	16. 20″	24°,204 „
8. 20″	24°,21 „	17. 20″	24°,200 „ +

Die Temperatur der Umgebung war etwa 23°,5, deshalb steigt die Temperatur vor dem Eintauchen rasch, am Schlusse sinkt sie sehr langsam, das Maximum ist nach 5. 20″ erreicht, vom 14. Intervalle an sinkt die Temperatur regelmässig in 3 Intervallen um 0°,01, somit ist $v' = 0{,}003$.

Vor dem Eintauchen steigt die Temperatur in je 20″ um 0°,02, somit ist $v = -0{,}02$ und $\vartheta = 19{,}86$.

Da die Temperatur vom 14. Intervall an regelmässig sinkt, setzen wir $t = 24^0{,}21$, und haben dann $\Sigma \Delta t$ für 10 Intervalle zu berechnen. Es wird

$$\Sigma \Delta t = -10 \,.\, 0^0{,}02 + \frac{0{,}003 + 0{,}02}{24{,}205 - 19{,}81} \left\{ \sum_1^9 \vartheta_r + \frac{19{,}86 + 24{,}21}{2} - 10 \,.\, 19{,}81 \right\}.$$

$$\Sigma \Delta t = 0{,}015.$$

Mit diesen Werthen wird[1])

$$c = \frac{45{,}28\,(24{,}21 + 0{,}015 - 19{,}86) - (0{,}468 + 3{,}346)\,(66^0{,}15 - 24{,}21)}{4{,}575\,(66{,}15 - 24{,}21)}$$

$$c = 0{,}1978.$$

Man würde genau denselben Werth für c erhalten, wenn man anstatt von der 14, von einer der spätern Beobachtungen als Endtemperatur ausgegangen wäre.

§. 48.

Methode des Eisschmelzens. Es gibt noch eine andere Methode, um direkt die Wärmemengen zu messen, welche eine gegebene Substanz bedarf, um eine Temperaturerhöhung einer bestimmten Anzahl Grade zu erhalten, oder welche sie bei der Abkühlung um eine bestimmte Anzahl Grade abgibt. Dieselbe beruht auf der später nachzuweisenden Thatsache,

1) Will man die, wie später gezeigt wird, mit der Temperatur etwas veränderliche specifische Wärme des Wassers in Rechnung ziehen, so müsste man im ersten Gliede des Zählers die wahre specifische Wärme des Wassers bei 22°, im zweiten Gliede die mittlere zwischen 24° und 66° als Factor hinzusetzen. Der Werth von c würde dadurch 1 Procent kleiner.

dass ein Kilogramm Eis von 0°, um in 1 Kilogramm Wasser von 0° verwandelt zu werden, eine bestimmte Wärmemenge, 80,025 Wärmeeinheiten verbraucht. Est ist zu dem Ende nur nothwendig, dass man eine gewogene Quantität der zu untersuchenden Substanz, welche bis zu einer Temperatur T erwärmt ist, rings mit Eis von der Temperatur 0° vollständig umgibt, und bestimmt, wie viel von diesem Eise in Wasser von 0° verwandelt ist, während die Substanz im Innern des Eises von der Temperatur T auf die Temperatur 0° gesunken ist. Da das Eis als solches nicht weiter erwärmt werden kann, sondern alle ihm zugeführte Wärme zum Schmelzen verwandt wird, da ferner das Wasser dieselbe Temperatur hat als das Eis, so ist alle Wärme, welche der Körper bei der Abkühlung um T Grade abgegeben hat, zum Schmelzen des Eises verwandt worden. Ist daher die Menge des geschmolzenen Eises gleich p, so ist die zum Schmelzen des Eises verwandte Wärme $p \, . \, 80{,}025$. Ist das Gewicht der Substanz P, ihre specifische Wärme gleich c, so ist die von ihr abgegebene Wärme gleich $P \, . \, c \, . \, T$, und wir erhalten c aus der Gleichung

$$P \, . \, c \, . \, T = p \, . \, 80{,}025$$

$$c = \frac{p \, . \, 80{,}025}{P \, . \, T}$$

Der Erste, welcher diese Methode benutzte, war wieder Black. Derselbe nahm einfach einen Eisblock, welcher frei von Rissen und Blasen war, ebnete ihn an der obern Seite und höhlte in denselben eine Vertiefung von der Grösse des in die Höhlung hineinzulegenden Körpers, dessen specifische Wärme bestimmt werden sollte. Die Höhlung wurde sorgfältig trocken ausgewischt und dann mit einem Deckel bedeckt, welcher ebenfalls aus einem einfachen geebneten Eisblock bestand. Die Höhlung war somit vollständig von Eis umgeben, dessen Temperatur 0° war; die Temperatur derselben war daher ebenfalls genau 0°, welches auch die Temperatur der Umgebung war.

In diese Höhlung wurde dann die erwärmte, genau gewogene Substanz gebracht und der Deckel geschlossen; nach längerm Warten, wenn man sicher sein konnte, dass die Substanz die Temperatur 0° angenommen hatte, wurde dann der Deckel fortgenommen und das gebildete Wasser mit einem Stücke trockenen Leinenzeuges, welches vorher gewogen war, vorsichtig und vollständig aufgetupft. Die Gewichtszunahme des Leinenzeuges ergab dann das Gewicht des geschmolzenen Eises, somit die Grösse p in der Gleichung für die specifische Wärme c der in die Höhlung gelegten Substanz.

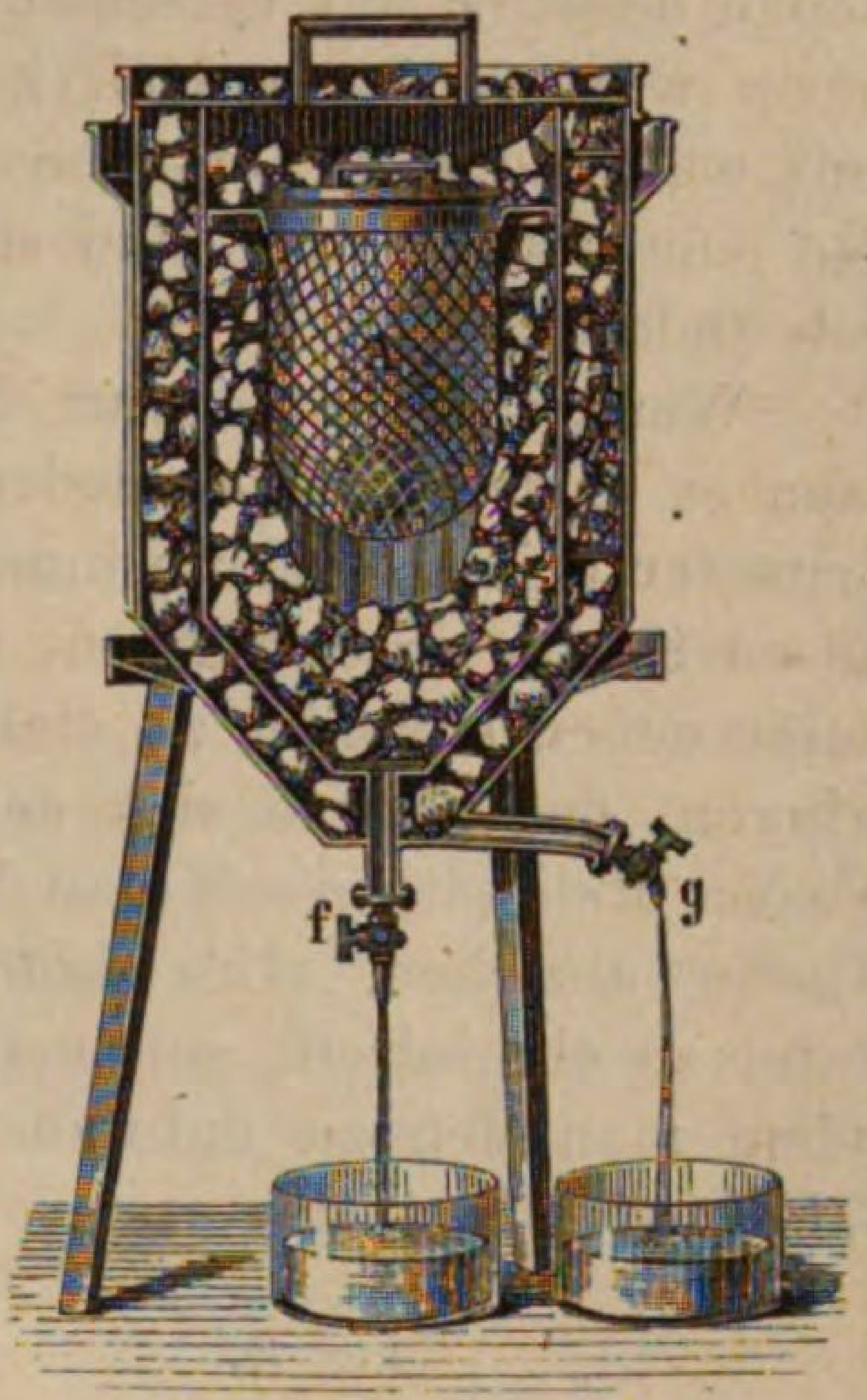
Hauptsächlich angewandt wurde diese Methode von La Place und Lavoisier[1]), welche dafür einen eigenen Apparat, das Eiscalorimeter construirten. Dasselbe (Fig. 71) besteht aus einem doppelwandigen Gefässe von Eisenblech. In dem Innern desselben befindet sich ein Drahtkörbchen A, welches die zu untersuchende, bis zur Temperatur T erwärmte und abgewogene Substanz aufnimmt. Das Drahtkörbchen ist mit einem durchlöcherten Deckel versehen. Das ganze innere Gefäss wird nun mit zerstossenem Eise gefüllt, dessen Temperatur 0° ist und ebenso der Deckel damit bedeckt. Dann wird ebenfalls der Zwischenraum zwischen den beiden

---

1) *Lavoisier* und *La Place*, Mémoires de l'Acad. royale. Paris 1780.

Wänden vollständig mit gestossenem Eis gefüllt, um zu verhindern, dass in dem innern Raume durch Erwärmung von der umgebenden Luft her Eis geschmolzen werde. Darauf wird dann der ganze Apparat mit einem Deckel bedeckt, welcher ebenfalls, um die äussere Wärme abzuhalten, ganz voll Eis gelegt wird. Der innere Raum dieses Gefässes ist also schon vollständig mit Eis umgeben, so dass von aussen keine Wärme in denselben eindringen, also kein Eis schmelzen kann. Wird nun in den Korb *A* ein Körper von der Temperatur *T* gebracht, so wird auch hier die gesammte Wärme dazu verwandt, um Eis des innern Raumes zu schmelzen, da eine Erwärmung des Apparates, so lange hinlänglich Eis in demselben vorhanden ist, über 0° nicht eintreten kann. Um demnach die specifische Wärme des Körpers zu bestimmen, muss man nur die Menge des geschmolzenen Eises, oder des entstandenen Wassers kennen.

Fig. 71.



Um dieselbe bestimmen zu können, ist das Gefäss unten konisch zugespitzt und von der Spitze des Konus geht eine mit dem Hahn *f* versehene Röhre senkrecht herab. Ueber der Röhre ist ein dünnes Drahtgeflecht angebracht, um zu verhindern, dass kleine Eisstückchen in die Röhre eintreten. Das Wasser sickert nun durch das Eis hindurch, und fliesst sämmtlich, da die Röhre in der Spitze des Konus in das Gefäss eindringt, durch dieselbe in ein untergestelltes Gefäss. Die Menge des Wassers wird durch Wägung bestimmt.

Das in dem Zwischenraum zwischen den beiden Wänden in Folge der Erwärmung von aussen gebildete Wasser fliesst durch die Röhre *g* ab.

Im Princip ist diese Methode noch einfacher wie die erstere, da man nur eine genaue Temperaturbestimmung, diejenige des erwärmten Körpers, und nur eine Wägung des entstandenen Wassers zu machen hat, um die specifische Wärme des zu untersuchenden Körpers zu erhalten. Verschiedene Umstände indess beschränken zunächst die Anwendbarkeit der Methode nur auf solche Substanzen, von denen grosse Mengen zu Gebote stehen, und bewirken, dass selbst dann nicht diejenige Genauigkeit erreicht werden kann, welche die erstere Methode liefert.

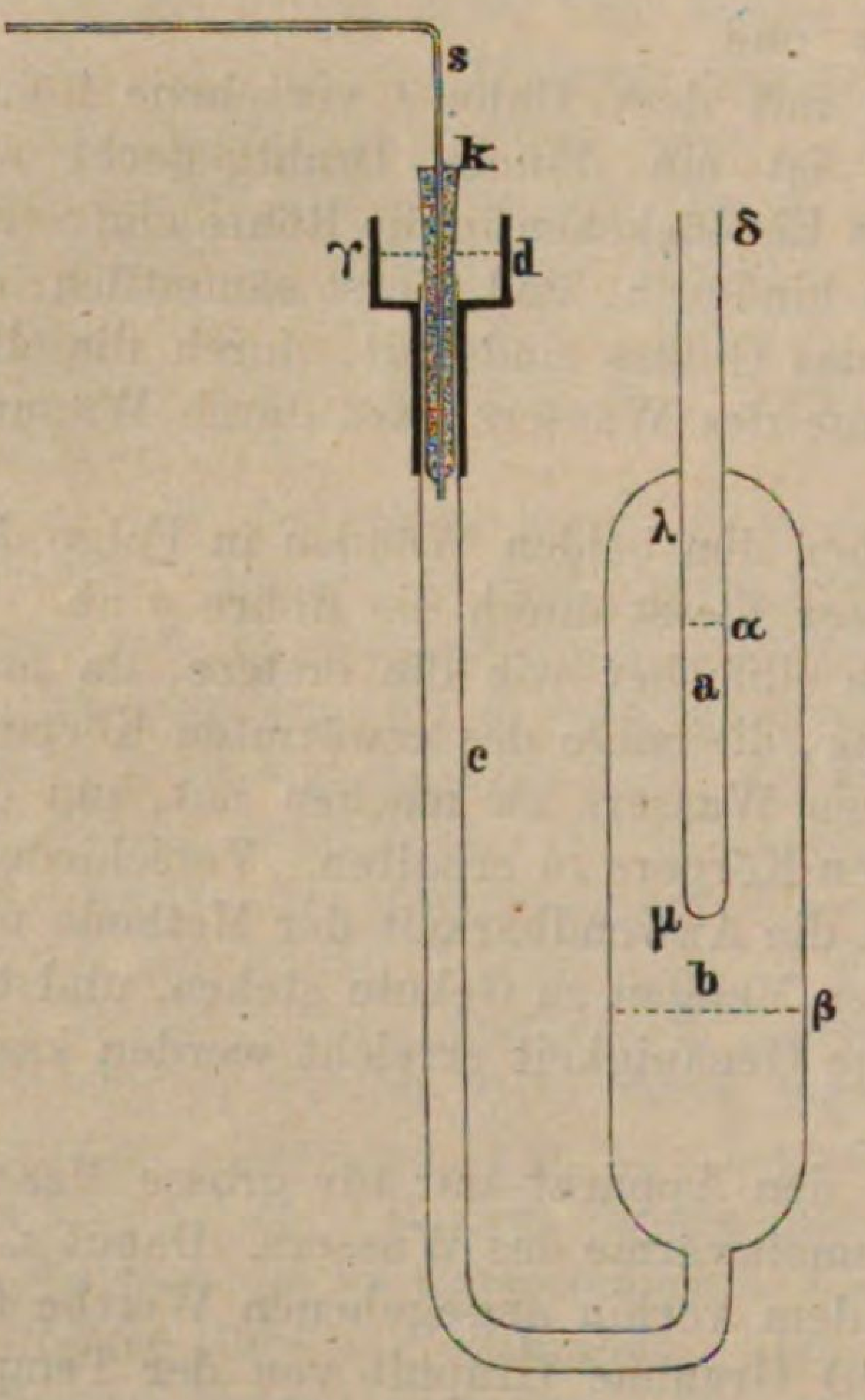
Der hauptsächlichste Grund, der den Apparat nur für grosse Massen brauchbar macht, ist die Grösse der Schmelzwärme des Wassers. Damit z. B. 20 Gramme Eis schmelzen, sind nach dem vorhin angegebenen Werthe für die specifische Wärme des Graphits 80 Gramme Graphit von der Temperatur 100° erforderlich.

Es ist aber, wenn man einigermaassen genaue Resultate erhalten will, unumgänglich, dass man grosse Quantitäten Eis schmilzt. Denn da das Wasser immer durch das noch vorhandene Eis hindurchsickern muss, so bleibt immer, vermöge der Adhäsion des Wassers, am Eis eine gewisse

Quantität Wasser haften, selbst dann, wenn man dafür sorgt, dass das Eis vor dem Beginne des Versuches gewissermaassen mit Wasser gesättigt ist. Soll daher der Versuch eine auch nur annähernde Genauigkeit haben, so muss die geschmolzene Eismenge so gross sein, dass die adhärirende Wassermenge dagegen nur verschwindend klein ist. Wenn auch das Eis vorher ganz feucht war, so kann doch keine vollständige Genauigkeit erreicht werden, weil während des Versuches die Eisstücke sich ändern, deren Oberfläche also eine andere wird, und somit auch die Menge des adhärirenden Wassers sich ändert.

Wenn die Temperatur der Umgebung merklich höher als 0° ist, dann kann es auch nicht vermieden werden, dass von aussen Wärme in das Calorimeter dringt, und im innern Raum etwas Eis zum Schmelzen bringt. Um diesen Fehler zu corrigiren, räth Biot, zwei ganz gleich beschaffene Calorimeter neben einander zu stellen, und in das eine den erwärmten Körper zu bringen, das andere sich selbst zu überlassen. Wenn dann aus letzterm Wasser abfliesst, so soll man dessen Menge von dem aus ersterm abfliessenden Wasser abziehen. Um dann noch eine etwaige Ungleichheit der Calorimeter zu eliminiren, soll man zur Controle einen zweiten Versuch machen, indem man den zu untersuchenden Körper in das vorher nicht benutzte Calorimeter legt, das erstere sich selbst überlässt, und dann aus beiden Resultaten das Mittel nimmt. Indess lässt sich auch so nur eine annähernde Genauigkeit erreichen, und auch die nur mit grossen Quantitäten der zu untersuchenden Substanz.

Fig. 72.



In neuester Zeit hat aber Bunsen[1]) ein Eiscalorimeter angegeben, welches die äusserste Genauigkeit zu erreichen gestattet, indem er die Menge des geschmolzenen Eises nicht aus dem Gewicht des entstandenen Wassers, sondern aus der Volumvergrösserung des Eises beim Uebergange in den flüssigen Zustand, die wir im nächsten Kapitel §. 61 besprechen werden, bestimmte, und welches gleichzeitig zur Untersuchung der specifischen Wärme die Anwendung sehr kleiner Mengen der zu untersuchenden Substanz gestattet. Die Einrichtung des Bunsen'schen Apparates zeigt Fig. 72. Ein unten geschlossenes, oben offenes Glasröhrchen *a* ist oben in das weitere Glasrohr *b* eingeschmolzen. Unten an das Rohr *b* ist die doppelt gebogene Röhre *c* angesetzt, welche oben mit dem eisernen Aufsatze *d* versehen ist. Das innere Gefäss *a* enthält eine geringe Quantität Wasser, etwa bis zur

1) *Bunsen*, Poggend. Ann. Bd. CXLI.

Marke α, welche sich noch innerhalb des Gefässes b befindet. Das Gefäss b ist oberhalb β ganz mit ausgekochtem und luftfreiem Wasser angefüllt, so dass sich kein Luftbläschen in demselben befindet, der übrige Theil des Gefässes b und die Röhre c ist bis zum Niveau γd ganz mit ausgekochtem Quecksilber angefüllt. Um das Instrument zum Gebrauche herzurichten, erzeugt man in dem Behälter b einen das ganze Gefäss a umschliessenden Eiscylinder, umgibt darauf in einem grossen Gefässe den ganzen Apparat mit Schnee von der Temperatur 0^0 und dreht das calibrirte, mit feinem Siegellack in den Kork k eingekittete Skalenrohr s durch das Quecksilber des Aufsatzes d in die Mündung des Rohres c fest ein, wobei sich das Skalenrohr mit Quecksilber füllt.

Die Wärmemenge, welche ein Körper bei seiner Abkühlung von einer höhern Temperatur auf 0^0 abgibt, bestimmt man dadurch, dass man denselben in das Wasser des Gefässes a fallen lässt, und darauf zur Verhütung jedes Luftwechsels das Gefäss a bei δ mit einem Kork verschliesst. Durch die abgegebene Wärmemenge wird in der Umgebung von a Eis geschmolzen, und zwar soviel, wie durch die abgegebene Wärmemenge geschmolzen werden kann, da in dem ganzen Apparate keine Temperaturänderung eintritt, derselbe vielmehr in allen vom Schnee umhüllten Theilen die Temperatur 0^0 behält. Die gesammte vom Körper bei der Abkühlung auf 0^0 abgegebene Wärmemenge ist somit gerade so wie bei dem Versuche von Black zur Eisschmelzung benutzt worden.

Wie wir nun im nächsten Kapitel nachweisen werden, zieht sich das Eis beim Schmelzen zusammen, es tritt also beim Schmelzen einer gewissen Quantität Eis eine Volumverminderung des Gemisches von Eis und Wasser in dem Apparate ein; in Folge dessen muss das Quecksilber bei β steigen und deshalb in dem Skalenrohr zurückgehen. Kennt man dann das zwischen zwei Theilstrichen der Skala enthaltene Volumen sowie das specifische Gewicht des Eises, so kann man aus der Verschiebung des Quecksilberfadens im Skalenrohr die Menge des geschmolzenen Eises in folgender Weise berechnen. Ist v das Volumen zwischen zwei Theilstrichen der Skala und beobachtet man bei einem Versuche den Rückgang des Quecksilberfadens um σ Skalentheile, so ist $\sigma \cdot v$ die stattgefundene Volumverminderung. Ist ferner s_w das specifische Gewicht des Wassers, s_e jenes des Eises bei der Temperatur 0^0, und sind p Gramme Eis geschmolzen, so ist die dadurch eingetretene Contraction

$$p\left(\frac{1}{s_e} - \frac{1}{s_w}\right),$$

somit

$$p = \frac{\sigma v}{\frac{1}{s_e} - \frac{1}{s_w}} = \frac{s_w \cdot s_e}{s_w - s_e} \cdot v\sigma.$$

Nach der im § 8 mitgetheilten Tabelle von Rosetti ist die Dichtigkeit des Wassers bei 0^0

$$s_w = 0{,}999871,$$

nach den Versuchen Bunsens, die wir im nächsten Kapitel besprechen werden,

$$s_e = 0{,}91674.$$

Daraus folgt

$$p = 11{,}0262 \,.\, v \,.\, \sigma.$$

Da nun, wie im Anfang dieses Paragraphen erwähnt wurde, ein Gramm Eis 80,025 Wärmeeinheiten, jene, welche 1 Gramm Wasser um 1^0 erwärmt, als Einheit gesetzt, verbraucht, um in Wasser von 0^0 verwandelt zu werden, so ist die zum Schmelzen von p Gramm Eis verbrauchte Wärme

$$w = p \,.\, 80{,}025 = 882{,}372 \; v \,.\, \sigma.$$

Die Empfindlichkeit des Apparates, und deshalb die mit demselben zu erreichende Genauigkeit hängt hiernach wesentlich von dem Querschnitt des Skalenrohres ab. Ist derselbe sehr klein, so kann schon eine sehr geringe dem Apparat zugeführte Wärmemenge eine ganz beträchtliche Verschiebung des Quecksilberfadens bewirken. Bunsen wandte ein Rohr an, so dass der Rauminhalt zwischen zwei Skalentheilen

$$v = 0{,}00007733 \text{ Cent. Cub.}$$

war; bei dem von ihm benutzten Apparate war daher

$$w = 0{,}068234 \,.\, \sigma,$$

oder einem Skalentheil entsprechen 0,068234 Wärmeeinheiten. Tauchte man in das Wasser des Gefässes a ein Messingstückchen, dessen Gewicht 0,4 Gr. betrug, nachdem man es unter der Zunge bis auf die Temperatur des menschlichen Körpers, 37^0 C., erwärmt hatte, so ging der Quecksilberfaden um 20,3 Skalentheile zurück, während dasselbe Stückchen Messing, in das Wasser des Behälters a getaucht, dieses Wasser nur um $0{,}07^0$ C. ewärmt haben würde. Während die Beobachtung am Bunsen'schen Calorimeter demnach noch hinreichend scharf ist, um aus einem solchen Versuche die specifische Wärme des Messings abzuleiten, würde die Temperaturerhöhung einer Wassermenge von 20 Gr. viel zu klein sein, um noch einigermaassen zuverlässige Resultate zu erhalten. Die specifische Wärme des Messings würde nach obigen Angaben sich ergeben

$$0{,}4 \,.\, c \,.\, 37 = 0{,}068234 \,.\, 20{,}3$$

$$c = \frac{1{,}38972}{14{,}8} = 0{,}0939,$$

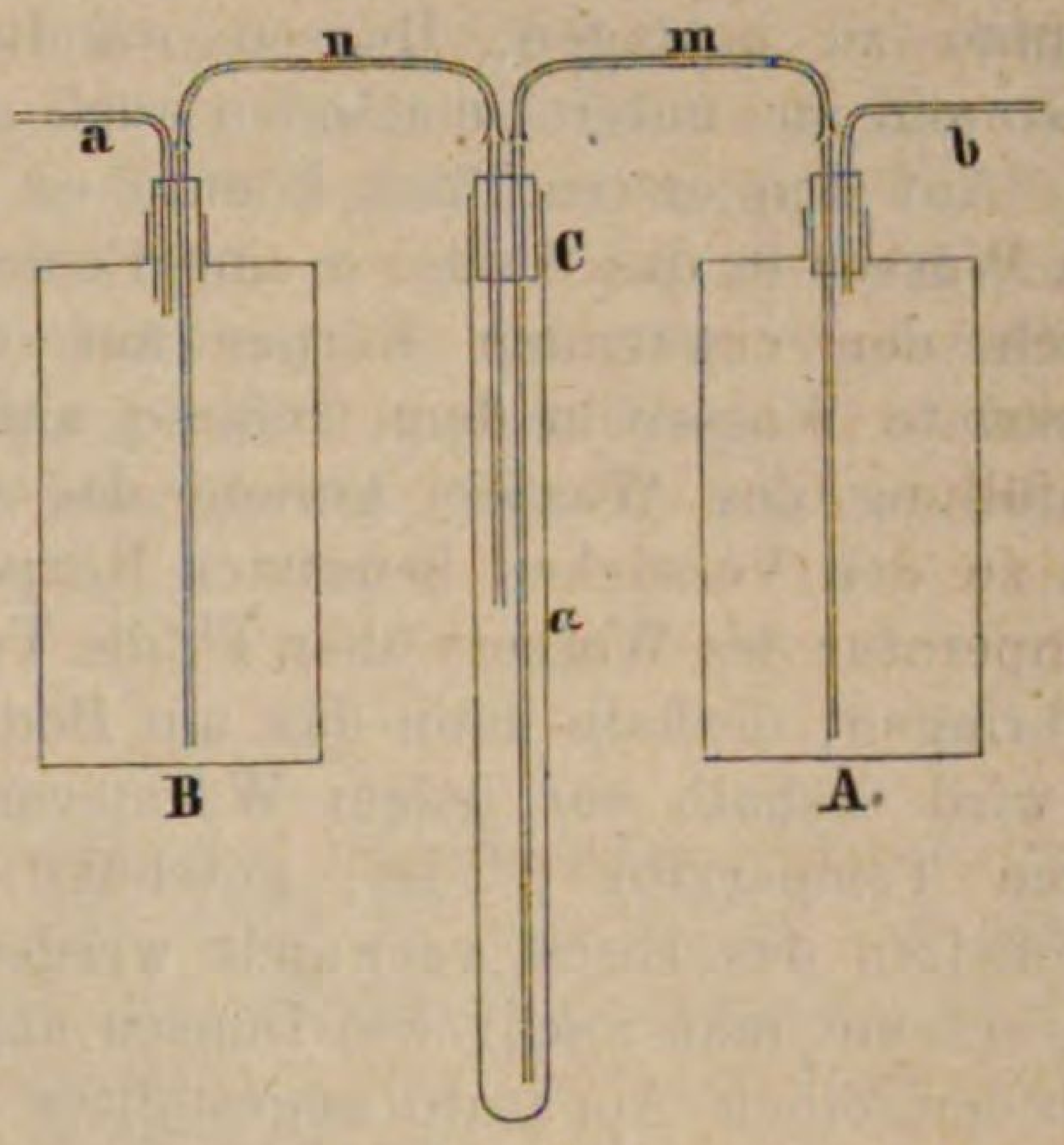
während Regnault dafür nach der Mischungsmethode bei Anwendung von 320,75 Gr. Messing, welches auf $98^0{,}27$ C. erwärmt war, den Werth 0,09404 erhalten hatte, ein Werth, der dem aus dem obigen Versuche abgeleiteten vollständig gleich zu setzen ist. Wenn es sich um scharfe Bestimmung der specifischen Wärme handelt, wird man natürlich grössere Mengen der zu untersuchenden Substanz und Erwärmungen derselben bis zu höherer Temperatur anwenden.

Damit man nach dieser Methode zuverlässige Resultate erhalte, ist die erste wesentliche Bedingung, dass das Gemische von Wasser und Eis im Gefässe b vollkommeu luftfrei sei, dass also das Gefäss mit vollkommen luftfreiem Wasser und Quecksilber gefüllt wird. Bunsen beschreibt deshalb ausführlich das Verfahren, wie man dahin gelangt; wir verweisen deshalb auf die angeführte Abhandlung.

Um dann die Röhre a mit einem Eiscylinder zu umgeben, führt man

durch dieselbe hinreichend lange einen Strom von auf etwa 15° C. unter 0° abgekühltem Alkohol. Das dazu benutzte Verfahren stellt schematisch Fig. 73 dar. Man schliesst die Röhre *a* Fig. 72, welche in Fig. 73 durch *Ca* dargestellt ist, mit einem doppelt durchbohrten Propfen und führt durch die Durchbohrungen zwei Röhren, deren eine bis auf den Boden, deren andere bis etwa zu der Stelle reicht, wo das Rohr *a* in das Gefäss *b* eingeschmolzen ist. Diese beiden Röhren, *m* und *n*, sind andrerseits durch die doppelt durchbohrten Pfropfen bis auf den Boden der Blechflaschen *A* und *B* geführt. Die Flasche *A* enthält die erforderliche Quantität Alkohol, die Flasche *B* ist leer; beide stehen in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee (§. 65) und sind in dieser auf etwa 20° unter 0 abgekühlt.

Fig. 73.



Saugt man nun an dem Rohre *a* Fig. 73, so wird der Alkohol aus der Flasche *A* nach *B* übergeführt, saugt man an *b*, so wird derselbe aus *B* nach *A* zurückgebracht. Indem man nun abwechselnd saugt, kann man beliebig lange den abgekühlten Alkohol durch das innere Glasgefäss fliessen lassen, wobei dasselbe bis zur Mündung des Rohres *n* stets von dem abgekühlten Alkohol gefüllt erhalten wird. Man kann dadurch den Cylinder *a* Fig. 72 mit einer mehr oder weniger dicken Eisschicht umgeben. Man lässt auf diese Art die Eisschicht bis zu einer Wandstärke von 6^{mm} bis 10^{mm} anwachsen.

Der so vorgerichtete Apparat wird dann in ein grosses Gefäss mit reinem Schnee eingesetzt und ganz mit Schnee umhüllt, so dass nur ein kleiner Theil des Rohres *a* aus dem Schnee hervorragt. Dabei ist dann, als zweite wesentliche Bedingung, darauf zu achten, dass der Schnee absolut rein ist, damit er genau die Temperatur 0° hat. Die geringste Verunreinigung des Schnees durch Salze aus dem Erdboden oder von thierischen oder vegetabilischen Unreinigkeiten des Strassenpflasters erniedrigt die Schmelztemperatur des Schnees derartig, dass die Eisbildung in dem Apparate immerwährend fortschreitet. Man muss deshalb zur Umhüllung des Apparates den reinsten Schnee verwenden, und durch Anbringung einer Oeffnung in dem Boden des Gefässes dafür sorgen, dass das durch Schmelzung entstandene Wasser unten abfliessen kann. Vor Beginn der Versuche muss man dann den Apparat längere Zeit, vielleicht 3 Tage, im Schnee stehen lassen, damit er gleichmässig die Temperatur 0° angenommen hat, und damit im Innern keine Eisbildung mehr stattfindet, was man daraus erkennt, dass das Quecksilber im Skalenrohr seinen Stand nicht wesentlich mehr verändert. Gut ist es, wenn man die Versuche in Räumen vornimmt, deren Temperatur nicht weit von 0° verschieden ist.

Zur Anstellung der Versuche erhitzt man die Körper, deren specifische Wärme bestimmt werden soll, in einem transportabeln Erhitzungsapparat,

und lässt ihn dann, indem man den Erhitzungsapparat zum Calorimeter bringt, direkt aus demselben in das Wasser des Gefässes *a* (Fig. 72) fallen. Flüssigkeiten oder Körper, welche vom Wasser geändert werden, schliesst man in eine dünne Glashülle ein, deren Wärmewerth man direkt bestimmt. Die Quantität der zu untersuchenden Substanz braucht immer nur wenige Gramm zu betragen, Bunsen wandte bei seinen Versuchen höchstens 4 Gramm an, unter Umständen auch nur wenige Decigramm.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, dass durch das Einfüllen von Wasser in das Gefäss *a* eine Fehlerquelle entstehen könnte, indem das durch den erwärmten Körper auf dem Boden des Gefässes zunächst erwärmte Wasser in dem Gefässe aufsteigen würde. Indess bewirkt die Einfüllung des Wassers gerade das Gegentheil. Die geringe Quantität des zu den Versuchen benutzten Körpers reicht nämlich nie aus, um die Temperatur des Wassers über 4^0, die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums zu bringen, deshalb kann das am Boden erwärmte Wasser nie aufsteigen; es wird deshalb vor jedem Wärmeverlust durch eine hohe Wassersäule, deren Temperatur 0^0 ist, geschützt. Alle Wärme muss deshalb zum Schmelzen des Eises verwandt werden. Dass das in der That der Fall ist, erkennt man auch, wie Bunsen angibt, daran, dass nach einer Anzahl mit demselben Apparate angestellter Versuche das Eis stets nur um den Boden des Gefässes *a* abgeschmolzen ist.

Die Methode von Bunsen bietet demnach grosse Vortheile, sie ist bei Anwendung eines engen Skalenrohres einer grössern Genauigkeit fähig als die Mischungsmethode, besonders auch, da hier alle Correctionen wegen Wärmeabgabe nach aussen fortfallen. Sie hat indess eine Schwierigkeit, welche ihre Anwendbarkeit beschränkt, nämlich die Verwendung grosser Quantitäten absolut reinen Schnees. Sie ist deshalb nur zu Zeiten und an Orten anzuwenden, wo grosse und reine Schneemassen zu Gebote stehen.

§. 49.

Methode des Erkaltens. Noch nach einer dritten Methode lassen sich die specifischen Wärmen der verschiedenen Körper mit einander vergleichen, dadurch nämlich, dass man sie in eine Umgebung von constanter Temperatur bringt, und dann die Geschwindigkeiten vergleicht, mit welchen sie erkalten.

In welcher Weise dazu die Versuche angeordnet werden müssen, ergibt sich unmittelbar aus den Sätzen der §§. 26 und 29. Bringen wir in einen Raum, dessen Temperatur constant auf 0^0 erhalten wird, einen Körper, dessen Temperatur gleich t_0 ist, wobei wir t_0 zunächst so klein voraussetzen wollen, dass das Newton'sche Erkaltungsgesetz als gültig angesehen werden kann, so ist nach der Zeit x die Temperatur des Körpers

$$t = t_0 \cdot e^{-\frac{SE}{Pc} \cdot x},$$

worin e die Grundzahl der natürlichen Logarithmen, S die Oberfläche, E das Emissionsvermögen, P das Gewicht und c die specifische Wärme des erkaltenden Körpers bedeutet. Aus dieser Gleichung ergibt sich

$$c = \frac{SE}{P} \cdot \frac{x \log e}{\log t_0 - \log t}.$$

Würde man nun das Emissionsvermögen des erkaltenden Körpers bestimmen können, so liesse sich aus den beobachteten Grössen die specifische Wärme des Körpers direkt berechnen; wie wir indess früher sahen, ist eine Bestimmung des Werthes von E mit äusserst grossen Schwierigkeiten verbunden. Man verfährt deshalb bei dieser Methode so, dass man den erkaltenden Körpern, deren specifische Wärmen man vergleichen will, genau dieselbe Oberfläche, sowohl der Grösse als der Beschaffenheit nach gibt. Damit wird der Werth des Produktes SE für alle verglichenen Körper derselbe; ist dann P_1 das Gewicht eines zweiten Körpers, c_1 seine specifische Wärme, und erkaltet derselbe in der Zeit x_1 von derselben Temperatur t_0 zu derselben Temperatur t, so wird

$$\frac{P \, . \, c}{P_1 \, . \, c_1} = \frac{x}{x_1},$$

oder die Produkte aus den Gewichten der verglichenen Körper und ihren specifischen Wärmen verhalten sich direkt wie die Zeiten, innerhalb deren die Körper eine gleiche Temperaturerniedrigung erfahren. Kennt man also die Gewichte der verglichenen Körper und eine der beiden specifischen Wärmen, so kann man die andere berechnen.

Hiernach ist das Princip der Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme durch Beobachtung der Erkaltung gegeben; es ist nothwendig, dass man den Körpern genau dieselbe Oberfläche gibt, dass man sie bei derselben Temperatur t_0 in einen luftleeren, oder auch nur luftverdünnten aber dann stets gleich verdünnten, Raum bringt, dessen Temperatur constant und niedriger als t_0, am bequemsten 0^0 ist, und dass man dann die Zeiten beobachtet, innerhalb deren die Körper die gleiche Erniedrigung der Temperatur erhalten.

Die Erkaltungszeiten der verschiedenen Substanzen zur Bestimmung der specifischen Wärmen zu benutzen, wurde zuerst von Tob. Mayer[1]) vorgeschlagen; später wurde diese Methode von Dulong und Petit[2]), Neumann[3]), De la Rive und Marcet[4]), Regnault[5]) und Andern angewandt. Die Anordnung der Versuche war bei allen im Wesentlichen dieselbe. Um den zu untersuchenden Körpern genau dieselbe Oberfläche von derselben Grösse und demselben Strahlungsvermögen zu geben, wurden die festen Substanzen in Pulverform in ein kleines Gefäss von Metall, entweder Silber oder Messing oder aussen vergoldetes Silber (Fig. 74 zeigt das Regnault'sche in natürlicher Grösse) eingefüllt. Das Gefäss ist cylinderförmig und hat eine Höhe von 25^{mm}, einen Durchmesser von 15^{mm}. In der Axe des Cylinders befindet sich das Gefäss eines Thermometers, welches in einer kleinen Tubulatur

---

1) *Mayer*, Gesetze und Modificationen des Wärmestoffs. Erlangen 1796.
2) *Dulong* und *Petit*, Ann. de chim. et de phys. T. X.
3) *Neumann*, Poggend. Ann. Bd. XXIII.
4) *De la Rive* und *Marcet*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXV und III. Série. T. II.
5) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. IX. Poggend. Ann. Bd. LXII.

in der oberen Endfläche des Cylinders eingekittet ist. Die untere Endfläche des Cylinders kann abgenommen werden. Man schüttet nun die pulverisirte Substanz in den Cylinder hinein, schüttelt sie gut zusammen, so dass der ganze von dem Gefässe des Thermometers freigelassene Raum des Cylinders mit dem Pulver vollständig gefüllt ist, und setzt dann den Boden des Gefässes wieder auf. Das Gefäss muss so weit gefüllt sein, dass beim Aufsetzen des Bodens das Pulver noch etwas zusammengedrückt wird, damit bei dem Umkehren des Gefässes ja keine Lücke in der Füllung entsteht, sondern überall das Thermometergefäss gleichmässig von dem Pulver umhüllt wird.

Die erste Bedingung ist, wie man sieht, auf diese Weise vollständig erfüllt, da die Substanz sich immer in demselben Gefässe befindet, die äussere Oberfläche also identisch dieselbe ist.

Der Raum, in welchem man die Substanzen erkalten liess, war bei allen ein Cylinder von Messingblech. Den Apparat von Regnault zeigt Fig. 75.

Fig. 74.

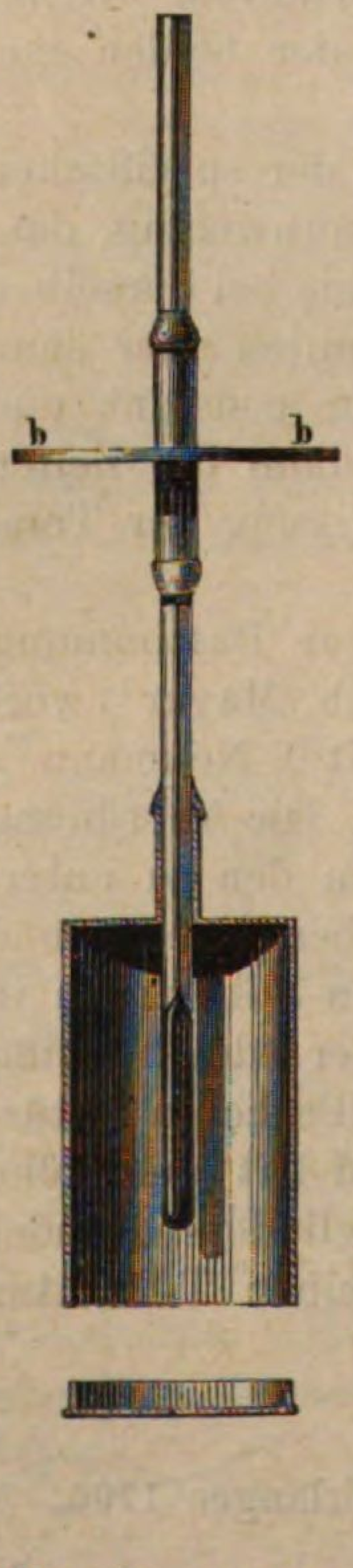
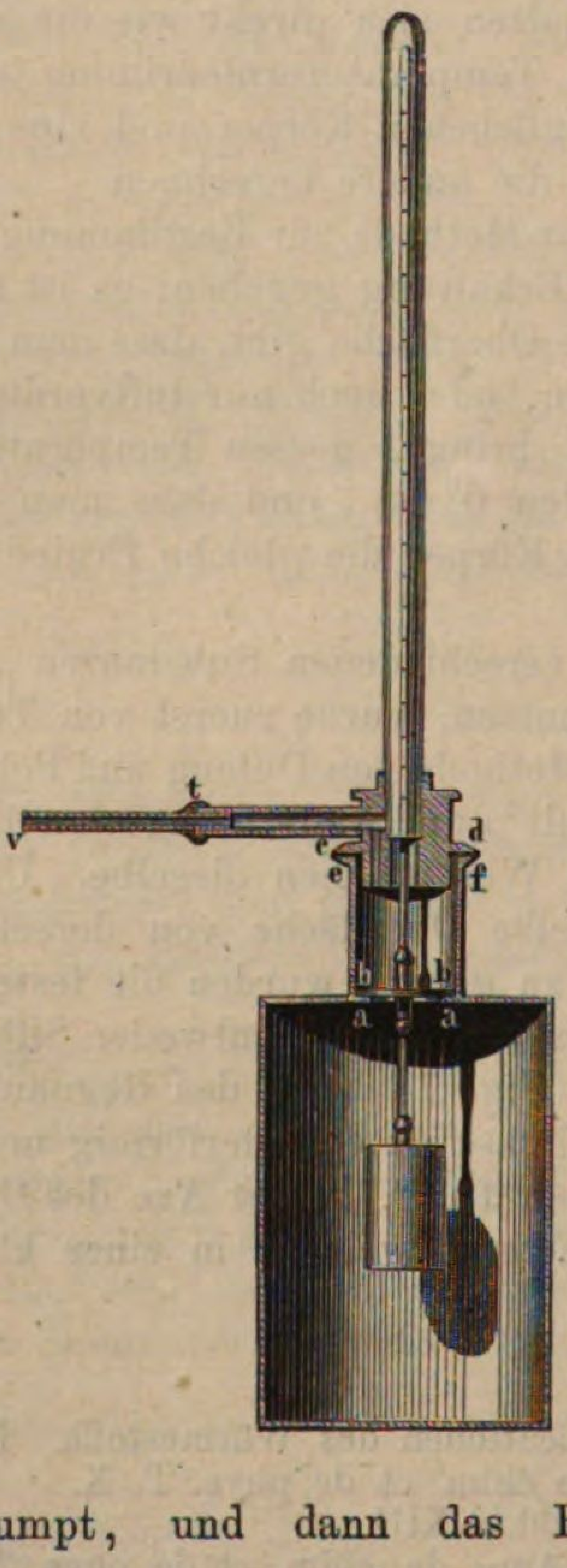


Fig. 75.



Das Gefäss hat einen Hals *aafe*; unten in demselben befindet sich ein kleiner Rand *aa*, auf welchem die am Stiele des Thermometers festgekittete Scheibe *bb* (Fig. 74) ruht, so dass der kleine mit der zu untersuchenden Substanz gefüllte Cylinder sich gerade in der Mitte des Gefässes befindet. Um dann das Messinggefäss vollständig abzuschliessen, schiebt man über den Stiel des Thermometers eine Glasröhre, die oben verschlossen und in einen Ring *cd* luftdicht eingekittet ist, welcher auf den am Halse des Messinggefässes befindlichen Ring *ef* aufgesetzt werden kann. Um den Verschluss dort luftdicht zu machen, wird ein gefetteter Lederring zwischen die beiden Ringe gelegt, und dann werden dieselben durch einen Ueberwurf fest gegen einander gepresst. Das mit dem Innern des Messinggefässes in Verbindung stehende Rohr *tv* wird dann zu einer Luftpumpe geführt, die Luft bis zu $1{,}5^{mm}$ Druck ausgepumpt, und dann das Rohr *tv* vor der Lampe zugeschmolzen.

Dass in dem Apparate etwas Luft zurückbleibt, kann keinen störenden Einfluss auf die schliesslichen Resultate ausüben, vorausgesetzt nur, dass

bei allen Versuchen dieselbe Luftmenge zurückbleibt, da dann doch die Erkaltung immer unter denselben Umständen geschieht.

Sehr störend ist es aber, wie Neumann zuerst bemerkte, wenn der innere Raum nicht vollständig trocken ist, da dann später beim Abkühlen ein Ueberdestilliren der an der Aussenseite des mit der Substanz gefüllten Cylinders niedergeschlagenen Feuchtigkeit an die kältern Wände des äussern Gefässes eintritt, und dadurch die Abkühlung beschleunigt wird. Dieser Einfluss wird zudem verschieden sein, je nach der specifischen Wärme der Substanz im Cylinder. Denn um die zu untersuchende Substanz zu erwärmen, ohne die Oberfläche des Gefässes, in welchem sie sich befindet, zu ändern, wird der ganze in der beschriebenen Weise vorgerichtete Apparat in warmes Wasser gestellt, und so lange darin gelassen, bis das Thermometer im Innern der Substanz eine bestimmte Temperatur anzeigt. Da somit die Erwärmung von aussen eintritt, so ist im Innern der mit der Substanz gefüllte Cylinder am kältesten; etwa vorhandene Feuchtigkeit schlägt sich also gerade auf dessen Oberfläche nieder und zwar um so mehr, je langsamer sich derselbe erwärmt.

Um diese Störung zu vermeiden, trocknete Regnault den Apparat vor dem Beginne der Versuche dadurch aus, dass er ihn bis zu 40^0 erwärmte, dann evacuirte, in denselben dann Luft zurücktreten liess, welche durch Röhren hindurchgegangen war, die mit in Schwefelsäure getauchtem Bimstein gefüllt waren. Das wurde vielfach wiederholt, so dass man sicher sein konnte, dass alle Feuchtigkeit fortgenommen war.

Um nun die Erkaltungszeiten zu beobachten, bringt man den ganzen Apparat, wenn das Thermometer im Innern der Substanz etwa 35^0 zeigt, in ein grosses Gefäss, und umgibt ihn rings mit gestossenem Eise, so dass die Hülle und somit auch der innere Raum die Temperatur 0^0 annehmen. Man beobachtet das Thermometer und bemerkt genau mit einer Sekundenuhr die Zeiten, wenn das innere Thermometer 20^0, 15^0, 10^0, 5^0 anzeigt, und erhält daraus die Dauer der Abkühlung von 20^0 auf 15^0, 15^0 auf 10^0, 10^0 auf 5^0. Aus der Vergleichung der Erkaltungszeiten erhält man dann, wie wir sahen, das Verhältniss der specifischen Wärmen der verschiedenen Substanzen. Um dann die specifischen Wärmen in der gewählten Einheit zu erhalten, muss man einen Versuch mit einer Substanz anstellen, deren specifische Wärme man kennt. Es bedarf indess noch einer Correction an den erhaltenen Resultaten, da die zu untersuchenden Substanzen in einem Gefässe eingeschlossen sind, und da im Innern der Substanz sich das Gefäss des Thermometers befindet, welche ebenfalls mit erkalten. Dadurch wird bewirkt, dass nicht nur das Gewicht p der zu untersuchenden Substanz, sondern auch das in allen Versuchen constante Gewicht II des Gefässes und Thermometers Wärme abgibt. Die Gleichung für die Erkaltungszeiten wird dadurch, wenn wir mit K die Summe der Produkte aus den Gewichten des Gefässes, Glases, Quecksilbers und ihrer respectiven specifischen Wärmen bezeichnen,

$$\frac{SE}{P \cdot c + K} = \frac{\log t_0 - \log t}{x}$$

und die Gleichung, aus welcher sich das Verhältniss der specifischen Wärmen ergibt,

$$\frac{P' . c' + K}{P . c + K} = \frac{x'}{x}.$$

Die Grösse K kann man nun entweder aus dem Gewichte und den aus Versuchen nach der Mischungsmethode bekannten specifischen Wärmen der Substanzen berechnen, oder dadurch erhalten, dass man zwei Versuche macht mit Substanzen, deren specifische Wärmen c und c' bekannt sind und daraus dann K berechnet, da dann in der letztern Gleichung nur K unbekannt ist.

Die Resultate der nach dieser Methode angestellten Messungen der specifischen Wärmen fester Körper weichen von den nach der Mischungsmethode bestimmten Werthen nicht unbedeutend ab, und wie Regnault durch Versuche sich überzeugte, können die Resultate dieser Methode nicht auf äusserste Genauigkeit Anspruch machen. Er stellte zu dem Ende eine Reihe vergleichender Versuche mit aus salpetersaurer Silberlösung durch Kupfer gefälltem Silberpulver an, indem er das Pulver mehr oder weniger in dem kleinen Cylinder einstampfte. Die Resultate dieser Reihe zeigt folgende kleine Tabelle.

Gewicht des eingestampften Silbers	Erkaltungszeiten von			Specifische Wärme berechnet aus den Erkaltungszeiten von			Specif. Wärme nach der Mischung
	20°—15°	15°—10°	10—5°	20°—15°	15°—10°	10°—5°	
5,990gr	166″	238″	316″	0,08535	0,08441	0,08519	0,05701
8,988	169	242	421	0,05844	0,05772	0,05781	
9,940	179	257	449	0,05749	0,05713	0,05749	
11,447	194	279	490	0,05609	0,05601	0,05666	
11,518	199	287	499	0,05777	0,05767	0,05793	
11,657	208	299	523	0,06069	0,06038	0,06093	
17,948	273	392	687	0,05634	0,05671	0,05654	
18,921	284	408	715	0,05616	0,05624	0,05650	

Es bedarf wohl keiner besondern Erwähnung, dass in allen den Fällen das Gefäss mit dem Pulver immer vollständig gefüllt war, und dass nur durch mehr oder minder starkes Einstampfen diese verschiedenen Mengen in dasselbe hinein gebracht wurden.

Wie man sieht, weichen diese Resultate bedeutend von einander und von dem durch die Mischungsmethode gefundenen Werthe ab. Wir müssen daraus schliessen, dass die Voraussetzungen dieser Methode nicht in aller Strenge erfüllt sind, und es ist leicht ersichtlich, welche derselben nicht genau sind.

Wir machten nämlich die Voraussetzung, dass die Wärme im Innern des Pulvers sich so rasch ausgliche, dass die Temperatur aller Schichten immer dieselbe sei; dieses ist nicht der Fall, da, wie wir bereits bei der Mischungsmethode erwähnten, die Pulver nur schlecht die Wärme zu leiten im Stande sind.

Diese Voraussetzung ist zwar für die Methode nicht durchaus erforderlich, wir haben sie nur der Einfachheit wegen gemacht, nothwendig ist es aber,

dass die Wärmeleitungsverhältnisse bei allen verglichenen Versuchen dieselben sind, das heisst, dass am Schlusse jedes Versuches, wenn z. B. das innere Thermometer die Temperatur 5^0 anzeigt, dass dann die Temperatur der entsprechenden Schichten dieselbe ist. Nehmen wir z. B. der Deutlichkeit wegen an, dass wenn das innere Thermometer 5^0 anzeigt, in einem Falle die Hülle schon die Temperatur 4^0 hat, und dass somit die Temperatur des Pulvers von aussen nach innen um 1^0 Grad wachse. Mit diesem Versuche können dann nur solche verglichen werden, bei welchen die Vertheilung der Temperatur im Gefässe genau dieselbe ist, da nur dann von den Substanzen Wärmemengen abgegeben sind, welche in der angegebenen Weise vergleichbar sind. Je weniger rasch die Temperaturen in dem Pulver sich ausgleichen, um so mehr Wärme muss unter sonst gleichen Verhältnissen abgegeben werden, damit das innere Thermometer die Temperatur 5^0 zeigt, um so grösser wird daher die berechnete specifische Wärme ausfallen.

Die Wärmeleitung hängt nun von der Substanz ab und von dem Grade, in welchem das Pulver eingestampft ist; je fester es eingestampft ist, um so besser leitet es. Deshalb sind auch bei den Versuchen mit dem Silberpulver die specifischen Wärmen um so kleiner, je fester das Pulver eingestampft war. Da die beiden erwähnten Umstände von Einfluss sind, so lässt sich wegen dieser Fehlerquelle keine sichere Correction anbringen, für feste Substanzen ist daher diese Methode zur Erlangung exacter Resultate nicht geeignet.

Anders jedoch für Flüssigkeiten, dort fällt diese Fehlerquelle weg oder ist doch viel unbedeutender, dort ist unsere erste Voraussetzung, dass die Temperatur in der ganzen zu untersuchenden Masse dieselbe sei, fast erreicht. Denn die Flüssigkeiten leiten die Wärme alle fast gleich schlecht, wenn wir das Quecksilber ausnehmen; durch die leichte Beweglichkeit gleicht sich aber hier die Temperatur rasch aus, da die wärmere Flüssigkeit specifisch leichter ist als die kältere, somit hier, wo die Abkühlung von allen Seiten eintritt, Strömungen entstehen, welche die Schichten verschiedener Temperatur mischen.

Um die specifische Wärme der Flüssigkeiten nach dieser Methode zu bestimmen, wandte Regnault denselben Apparat an, nur ersetzte er das Silbergefäss zur Aufnahme der Substanzen durch eine dünne Glasröhre, welche unten in ein cylindrisches Gefäss erweitert war[1]). Die Erkaltungszeiten wurden dann mit denen des Wassers verglichen.

Wir haben bisher bei Besprechung der Erkaltungsmethode zwischen dem erkaltenden Körper und der Umgebung eine so geringe Temperaturdifferenz vorausgesetzt, dass das Newton'sche Erkaltungsgesetz als gültig angenommen werden durfte. Es ist das indess nicht erforderlich; die Methode kann auch bei beliebig grossen Temperaturdifferenzen angewandt werden, nur darf man sich dann nicht damit begnügen die Zeiten gleicher Temperaturerniedrigungen zu beobachten, sondern man muss direkt die Erkaltungsgeschwindigkeiten der zu untersuchenden Körper bestimmen. Wie wir §. 29 sahen, gibt uns die Erkaltungsgeschwindigkeit die Temperaturerniedrigung, welche der erkaltende Körper in der Zeiteinheit erfahren würde, wenn er

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. IX. Poggend. Ann. Bd. LXII.

während derselben genau so sich abkühlen würde, wie in dem betrachteten Moment, in welchem seine Temperatur eine bestimmte Höhe t hat. Das Produkt aus der Erkaltungsgeschwindigkeit, der specifischen Wärme und dem Gewicht der erkaltenden Substanz gibt uns somit die Wärmemenge, welche der Körper in der Zeiteinheit unter dieser Voraussetzung abgeben würde. Füllt man nun ein Gefäss, dessen Wasserwerth gleich π ist, mit dem Gewichte p einer Flüssigkeit, deren specifische Wärme gleich c ist, und ist v die der Temperatur t entsprechende Erkaltungsgeschwindigkeit, so ist

$$(p \,.\, c + \pi) \,.\, v$$

die unter jener Voraussetzung in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge.

Füllt man dasselbe Gefäss mit dem Gewichte p_1 einer zweiten Flüssigkeit, deren specifische Wärme gleich c_1 ist, und ist dann die derselben Temperatur t entsprechende Erkaltungsgeschwindigkeit gleich v_1, so ist die jetzt in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge

$$(p_1 \, c_1 + \pi) \,.\, v_1 \,.$$

Diese beiden Wärmemengen sind nun einander gleich; denn ist S die Oberfläche, E das Emissionsvermögen des Gefässes und $f\,(t,\,\vartheta)$ irgend eine Function der Temperatur t des Körpers und jener ϑ der Umgebung, so können wir die in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge, vorausgesetzt, dass die Wärmeabgabe in derselben genau so erfolgt, wie in dem Momente, in welchem die Temperatur gleich t ist, nach §. 29 ebenfalls schreiben

$$S\,E \,.\, f\,(t,\,\vartheta).$$

Wird nun dafür gesorgt, dass die Temperatur ϑ der Umgebung bei beiden Versuchen dieselbe ist, so ist dieser Ausdruck für gleiche Werthe von t immer derselbe, somit

$$(p \,.\, c + \pi) \,.\, v = (p_1 \, c_1 + \pi) \,.\, v_1$$

demnach, wenn c_1 bekannt ist,

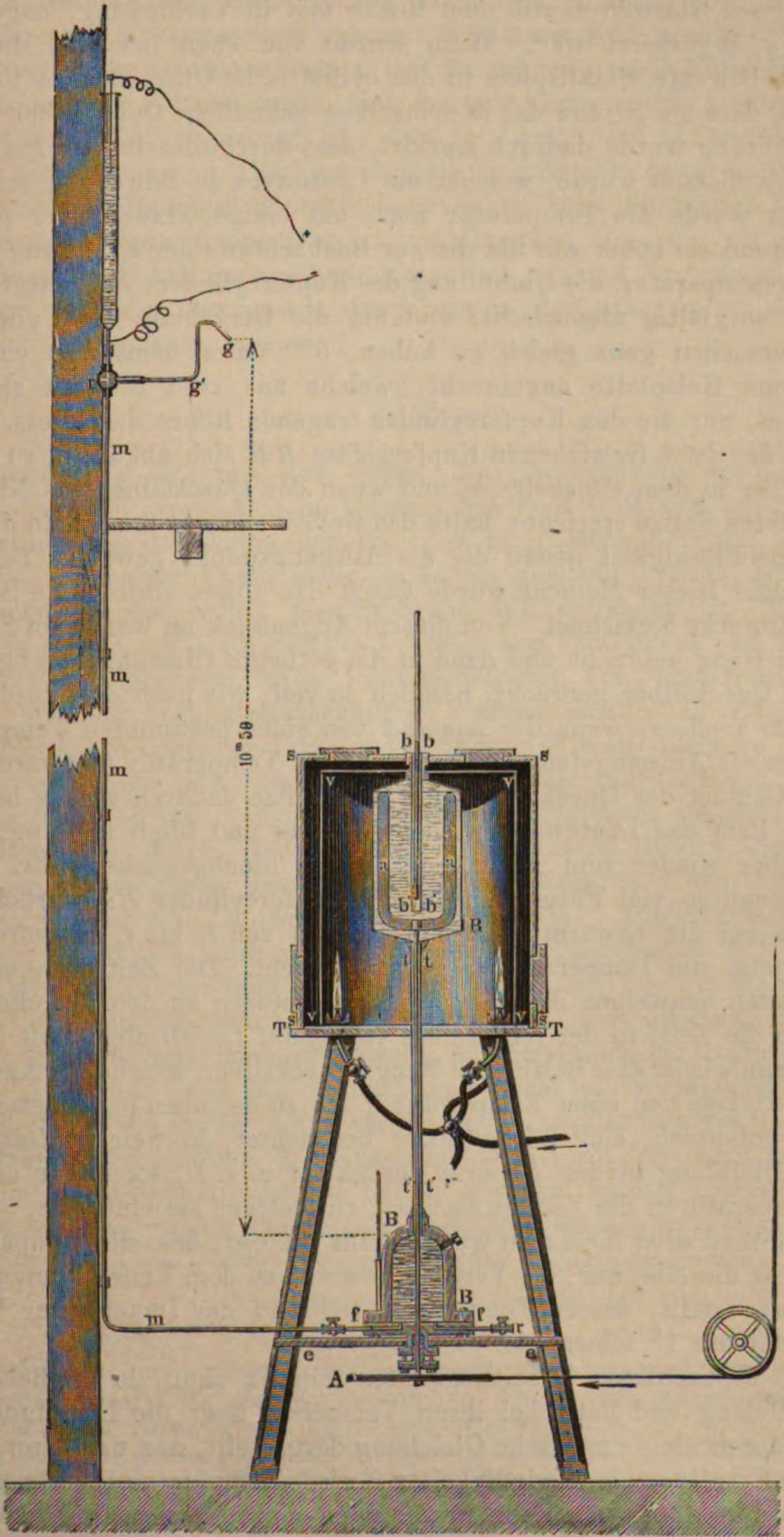
$$c = \frac{(p_1 \, c_1 + \pi)\,\frac{v_1}{v} - \pi}{p} \,.$$

In dieser Form ist die Methode der Erkaltung von Hirn angewandt worden, um die specifischen Wärmen einer Anzahl von Flüssigkeiten in sehr hohen Temperaturen zu bestimmen[1]). Der von ihm dazu benutzte Apparat ist derselbe, welchen er zur Untersuchung der Ausdehnung der Flüssigkeiten in hohen Temperaturen benutzte, und den wir im §. 8 beschrieben haben. Wie wir damals sahen, maass Hirn die Ausdehnung der Flüssigkeiten, indem er das bei einer Reihe von Temperaturen aus der Röhre $g'\,g$ Fig. 76 ausfliessende Quecksilber maass; indem er nun beobachtete, wann bei stattfindender Abkühlung die vorher ausgeflossenen Quecksilbermengen wieder in den Apparat zurücktraten, konnte er genau den Moment bestimmen, in welchem der ganze Apparat und damit die in ihm enthaltene Flüssigkeit eine bestimmte Temperatur hatte. Die Art der Ausführung der Versuche war folgende. Hatte der Apparat, genau angeordnet wie zu

1) *Hirn*, Ann. de chim. et de phys. IV. Série. T. X.

den Ausdehnungsversuchen, die höchste Temperatur, welche als Ausgangstemperatur bei den Abkühlungsversuchen dienen sollte, erreicht, so wurde

Fig. 76.



diese Temperatur eine Zeit lang constant erhalten. Während dieser Zeit wurde in das als Verlängerung von *mm* dienende 1^m lange, $0^m,025$ weite, mit einer Theilung versehene Glasrohr eine gewisse Menge Quecksilber gefüllt, und der ⊤ förmig durchbohrte Hahn so gestellt, dass der innere Raum dieses Glasrohres mit dem Rohre *mm* in Verbindung, dagegen das Rohr *g' g* abgesperrt war. Dann wurde von oben her eine durch eine Schraube bewegte Metallspitze in das cylindrische Glasgefäss so tief herabgelassen, dass sie gerade das in demselben befindliche Quecksilber berührte. Die Berührung wurde dadurch markirt, dass durch dieselbe ein galvanischer Strom geschlossen wurde, welcher ein Läutewerk in Bewegung setzte.

Nun wurde die Temperatur noch um einige Grade höher getrieben, und während sie höher war als die zur Beobachtung der Erkaltung gewählte Ausgangstemperatur, die Umhüllung des Kupfercylinders *RR* fortgenommen, derselbe sorgfältig abgewischt, und um die Umgebung des Cylinders bei allen Versuchen ganz gleich zu haben, 5^{cm} unter demselben eine weissgestrichene Holzplatte angebracht, welche aus zwei Stücken zusammengeschoben, nur die den Kupfercylinder tragende Röhre durchliess.

Da das jetzt freistehende Kupfergefäss *RR* sich abkühlte, so sank das Quecksilber in dem Glasgefässe, und wenn das Quecksilber das Niveau der eingesenkten Spitze erreichte, hatte das Gefäss und mit ihm die in demselben enthaltene Flüssigkeit genau die als Ausgangspunkt gewählte Temperatur t_0 erreicht. Dieser Moment wurde durch das sofort eintretende Schweigen des Läutewerks bezeichnet. Von diesem Augenblick an wurde ein Sekundenzähler in Gang gebracht und dann in die getheilte Glasröhre ein bestimmtes Gewicht Quecksilber gebracht, nämlich so viel, wie nach den Ausdehnungsversuchen ausfloss, wenn der Apparat von einer bestimmten Temperatur t_1 bis zu der als Ausgangstemperatur gewählten Temperatur t_0 erwärmt wurde. Da der Contact des Quecksilbers mit der Spitze dadurch wieder hergestellt war, so kam das Läutewerk wieder in Gang und blieb in Gang, bis das Quecksilber wieder zum Niveau der Spitze hinabgesunken war. Da nun damit genau so viel Flüssigkeit in den Kupfercylinder *RR* zurückgetreten war, als bei der Erwärmung des Apparates von t_1 bis t_0 ausgetreten war, so war jetzt die Temperatur t_1 genau erreicht. Die Zeit vom ersten bis zum zweiten Schweigen des Läutewerks, gemessen an dem Sekundenzähler, war also die Zeit, in der das Gefäss von t_0 auf t_1 sich abgekühlt hatte. Es wurde dann wieder eine bestimmte Menge Quecksilber, welche der Ausdehnung der Flüssigkeit von einer Temperatur t_2 bis zu der oben bestimmten Temperatur t_1 entsprach, eingefüllt, wieder beobachtet, in welcher Zeit dasselbe durch Abkühlung in den Apparat zurücktrat u. s. f., somit für eine Reihe von Temperaturen die Zeit beobachtet, zu welcher sie eintraten.

Während aller Versuche wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur der Umgebung dieselbe war; die Versuche wurden zu dem Ende in einem grossen Raume angestellt, dessen Temperatur während der Dauer einer Versuchsreihe nicht um 1^0 schwankte.

Die beobachteten Erkaltungszeiten wurden dann, in ähnlicher Weise wie es Dulong und Petit bei ihren Versuchen über die Erkaltung gethan hatten, durch eine empirische Gleichung dargestellt, aus der dann in jedem Falle die Erkaltungsgeschwindigkeiten für jede Temperatur berechnet wurden. Auf die Einzelnheiten dieser Rechnungen einzugehen würde uns zu weit

führen, wir verweisen deshalb auf die Originalabhandlung[1]). Nur sei hervorgehoben, dass Hirn zunächst seine Versuche mit Wasser anstellte, und dann die Erkaltungsgeschwindigkeiten der andern Flüssigkeiten mit denen des Wassers verglich.

Die Methode von Hirn ist von allen den Mängeln frei, welche der Anwendung der Erkaltungsmethode zur Bestimmung der specifischen Wärme der festen Körper im Wege stehen, da hier die erkaltende Flüssigkeit selbst als Thermometer benutzt wird, und da ausserdem durch Anwendung des Rührapparates dafür gesorgt ist, dass im Innern der Flüssigkeit überall dieselbe Temperatur ist. Es kann deshalb kein Zweifel daran bestehen, dass die in einem bestimmten Momente beobachtete auch die in der Flüssigkeit wirklich vorhandene Temperatur ist, ein Umstand, der, wie wir sahen, zur Anwendung der Erkaltungsmethode wesentlich ist, und der nicht zu erreichen ist, wenn man die Temperatur durch ein in den erkaltenden Körper eingesenktes Thermometer misst.

§. 50.

Specifische Wärme der Gase. Zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase lassen sich im Princip dieselben Methoden anwenden, wie zur Bestimmung derjenigen der flüssigen und festen Körper. Die ersten Versuche, welche zur Bestimmung derselben gemacht wurden, waren daher auch genau in den vorher beschriebenen Weisen angestellt. Crawford[2]) erwärmte grosse mit Luft gefüllte Cylinder von Weissblech und tauchte sie in ein Wassercalorimeter. Aus der beobachteten Temperaturerhöhung des Wassers und der bekannten specifischen Wärme des Bleches erhielt er dann die specifische Wärme der Luft, gerade so, wie man diejenige einer eingeschlossenen Flüssigkeit finden würde. Lavoisier und La Place[3]) wandten das Eiscalorimeter an, indem sie im Innern desselben ein Schlangenrohr anbrachten und durch dasselbe unter constantem Drucke einen Strom erwärmten Gases gehen liessen, dessen Temperatur vor dem Eintritt und dem Austritt aus dem Calorimeter bestimmt wurde. Die specifische Wärme des Gases ergab sich dann aus der Menge des geschmolzenen Eises. Dieselbe Methode wandten dann Clement und Desormes[4]) an, um die specifische Wärme der atmosphärischen Luft zu bestimmen. Um diejenige der andern Gase zu erhalten, verglichen sie dieselbe mit derjenigen der atmosphärischen Luft. Sie füllten einen Ballon nach und nach mit verschiedenen Gasen, tauchten ihn in ein Gefäss mit Wasser von bestimmter höherer Temperatur, und bestimmten die Zeiten, in welchen der Ballon mit dem darin enthaltenen Gase um eine bestimmte Anzahl Grade erwärmt wurde. Die specifischen Wärmen der Gase wurden dann diesen Erwärmungszeiten proportional gesetzt. Sie fanden auf diese Weise, dass die Erwärmungszeiten gleicher Volumina

---

1) Man sehe auch: „Fortschritte der Physik im Jahre 1867", dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. p 380 ff., wo ich ein ausführliches Referat über die Versuche von Hirn gegeben habe.

2) *Crawford*, Gehler's Physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Abthlg.

3) *Lavoisier* und *La Place*, ebendort. p. 684.

4) *Clement* und *Desormes*, Journal de Physique. T. LXXXIX.

der Gase, welche unter demselben Druck in den Ballon eingefüllt wurden, sich verhielten bei Luft, Wasserstoffgas und Kohlensäure wie 1 : 0,64 : 1,48. Um gleiche Volumina dieser Gase gleich viel zu erwärmen, bedarf es demnach Wärmemengen, die sich ebenfalls verhalten, wie 1 : 0,64 : 1,48; diese Zahlen geben also die specifischen Wärmen dieser Gase, jene der Luft als 1 gesetzt, bezogen auf gleiche Volumina derselben. Ein Volumen Wasserstoffgas bedarf also darnach 0,64 derjenigen Wärmemenge, welche ein gleiches Volumen unter demselben Drucke genommener atmosphärischer Luft zu derselben Temperaturerhöhung bedarf.

Wenn nun auch im Princip gegen die meisten der erwähnten Versuche nichts einzuwenden ist, so können dennoch die Resultate derselben kein Zutrauen beanspruchen, und zwar deshalb nicht, weil die untersuchten Luftmengen zu klein sind, und deshalb die durch Abkühlung der angewandten Luftmengen erzeugten Temperaturerhöhungen oder geschmolzenen Eismengen zu gering sind, um mit Genauigkeit gemessen werden zu können. Gegen die Versuche von Clement und Desormes zur Vergleichung der specifischen Wärmen der verschiedenen Gase lässt sich indess auch ein principieller Einwurf machen, da die Annahme, dass die specifischen Wärmen der Gase den Zeiten gleicher Erwärmung proportional seien, nicht ohne weiteres zugegeben werden kann. Wenn nämlich die Gase in verschiedenem Grade die Wärme zu leiten im Stande sind, so wird bei gleicher oder selbst grösserer specifischer Wärme dasjenige Gas sich rascher erwärmen, welches die Wärme besser leitet. Wie wir §. 35 sahen, ist nach den Versuchen von Magnus und Stefan in der That den Gasen eine verschiedene Fähigkeit, die Wärme zu leiten, zuzuschreiben, ein Verhalten, welches wir §. 40 als nothwendige Folge der dynamischen Gastheorie erkannten; die Versuche von Clement und Desormes können uns daher über das Verhältniss der specifischen Wärmen der verschiedenen Gase keinen Aufschluss geben, besonders da gerade das Wasserstoffgas die Wärme besser zu leiten im Stande ist, als die übrigen Gase.

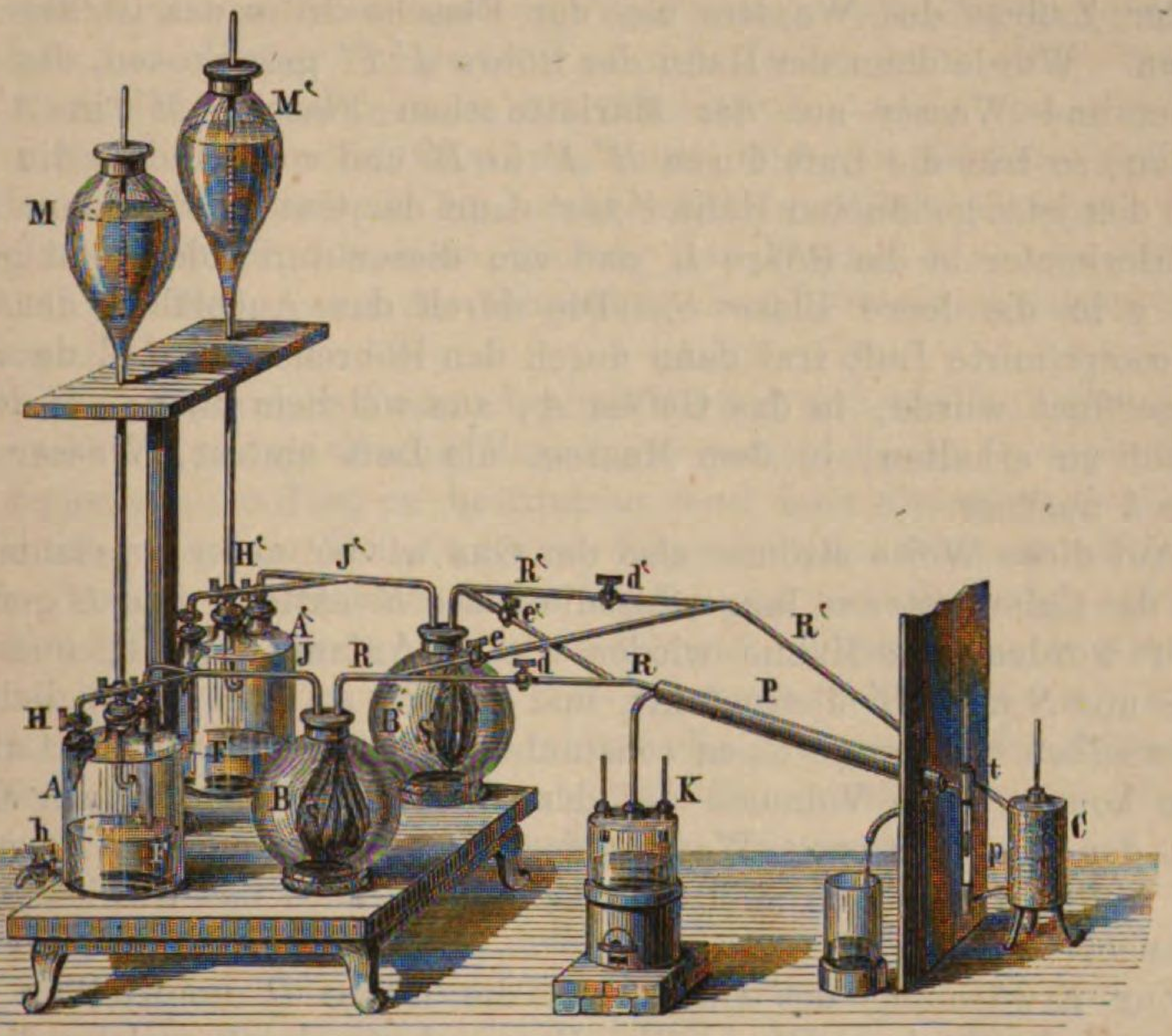
Die ersten Versuche über die specifische Wärme der Gase, welche Anspruch auf Genauigkeit machen können, sind diejenigen der beiden französischen Physiker Delaroche und Bérard[1]). Dieselben wandten ebenfalls die Methode der Mischung an, wie schon früher Crawford, sie umgingen indess die in dem geringen specifischen Gewichte der Gase liegende Schwierigkeit in sehr sinnreicher Weise. Den von denselben angewandten Apparat zeigt Fig. 77. Um die Menge der dem Versuche unterworfenen Gase mit Genauigkeit bestimmen zu können, ist es unerlässlich, dass die Gase unter einem constanten, genau bestimmten Drucke in das Calorimeter eingeführt werden. Um die specifische Wärme der Gase unter genau definirbaren Bedingungen zu bestimmen, ist es ferner wesentlich, dass auch während der Erwärmung und Abkühlung der Druck des Gases nicht geändert werde. Um beides zu erreichen, wurde das dem Versuche zu unterwerfende Gas in eine Blase S eingeschlossen, welche an die Röhre R angebunden war. Die Röhre R führte durch den luftdicht schliessenden Deckel des Gefässes B,

---

1) *Delaroche* und *Bérard*, Annales de chimie par Guyton de Morveau etc. T. LXXXV. p. 72 ff.

in welchem die Blase hing, zu dem Calorimeter C, welches sie als Schlangenrohr von circa 1,5 Meter Länge durchsetzte, dann weiter als Rohr R' zu einer zweiten nicht mit Gas gefüllten Blase S', welche in einem ganz ebenso eingerichteten Gefässe B' hing, wie die Blase S. Durch den Deckel des Gefässes B führte ebenfalls luftdicht eine Röhre in das Gefäss A, eine

Fig. 77.



dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche. Durch den mittlern Tubulus führt in dieselbe luftdicht die Ausflussröhre der Mariotte'schen Flasche M. Dieselbe ist mit einem Hahne verschliessbar; ist derselbe geöffnet, so fliesst das Wasser aus M unter ganz constantem Drucke in die Flasche A. Dadurch wird dann die Luft aus der Flasche A durch die mit einem Hahn H verschliessbare Röhre J in das Gefäss B getrieben, und indem durch diese Luft diejenige des Gefässes B comprimirt wird, treibt sie das in der Blase enthaltene Gas durch die Röhren R und R' in die Blase S'. Dieselbe bläht sich in Folge dessen auf und comprimirt die im Gefässe B' enthaltene Luft, welche dann durch das Rohr $J'F'$ in die ebenfalls dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche A' strömt. Letztere ist zum Theil mit Wasser gefüllt, und das Rohr F' mündet unter Wasser. Durch die in Blasen durch das Wasser des Gefässes aufsteigende Luft wird die in letzterm enthaltene Luft comprimirt; damit aber der Druck, unter welchem das Gas durch das Calorimeter strömt, nicht abnehme, fliesst durch einen Hahn Wasser aus der sonst vollständig geschlossenen Flasche in dem Maasse ab, als Luft in dieselbe eindringt.

Man erhält auf diese Weise einen mit constanter Geschwindigkeit unter stets demselben Drucke durch das Calorimeter hindurchfliessenden Gasstrom, so lange, bis alles Gas aus der Blase S in die Blase S' hinübergetreten ist.

Um dann nicht die Blase S neu füllen und S' entleeren zu müssen, hatten Delaroche und Bérard ihren Apparat so eingerichtet, dass jetzt das Gas aus der Blase S' erwärmt und unter demselben Drucke durch das Calorimeter geführt wurde. Zu dem Ende befand sich auf der Flasche A' eine ebensolche Mariotte'sche Flasche wie auf A, aus dem dritten Tubulus der Flasche trat eine Röhre $H'J'$ hervor, welche sich mit der Röhre J' vereinigte. Es wurden nun die vorher geöffneten Hähne d', d, H geschlossen und der Zufluss des Wassers aus der Flasche M in das Gefäss A unterbrochen. Wurde dann der Hahn der Röhre $J'F'$ geschlossen, der Hahn H' geöffnet und Wasser aus der Mariotte'schen Flasche M' in A' fliessen gelassen, so trat die Luft durch $H'J'$ in B' und comprimirte die Blase S'. Durch den jetzt geöffneten Hahn e' trat dann das Gas in die Röhre R, durch das Calorimeter in die Röhre R' und von dieser durch den jetzt geöffneten Hahn e in die leere Blase S. Die durch das Aufblähen der Blase S in B comprimirte Luft trat dann durch den Röhrenzweig JF, dessen Hahn jetzt geöffnet wurde, in das Gefäss A, aus welchem dann, um den Druck constant zu erhalten, in dem Maasse, als Luft eintrat, Wasser aus dem Hahne h ausfloss.

Auf diese Weise strömte also das Gas wieder unter constantem Druck durch das Calorimeter so lange, bis die Blase S' entleert und S gefüllt war. Darauf wurden alle Hähne wieder wie zu Anfang gestellt, und das Gas wieder aus S nach S' übergeführt, und so fort, so dass man beliebig lange mit derselben Gasmenge einen constanten Gasstrom durch das Calorimeter führen konnte. Das Volumen des dem Versuche unterworfenen Gases ist gleich der ausgeflossenen Wassermenge, und da man den Druck kennt, unter welchem das Gas steht, so kann man auch das Gewicht desselben berechnen.

Zur Erwärmung des Gases war die Röhre R unmittelbar vor dem Calorimeter von einer Blechhülle P umgeben, durch welche die in dem Kochgefässe K entwickelten Dämpfe aus siedendem Wasser hindurchgeführt wurden. Um die Temperatur des Gases zu bestimmen, mit welcher dasselbe in das Calorimeter eintrat, war zwischen dem Rohre R und dem Calorimeter eine cylinderförmige Glasröhre p eingeschaltet, durch welche das erwärmte Gas hindurchströmte, und in welcher ein Thermometer t befestigt war. Da indess das Thermometer stets durch Ausstrahlung Wärme nach aussen abgibt, so konnte man nicht annehmen, dass die von demselben angegebene Temperatur jene des Gases sei; letztere musste vielmehr höher sein. Delaroche und Bérard nahmen daher an, dass die Temperatur des Gases das Mittel zwischen der von dem Thermometer angegebenen und derjenigen der Dämpfe sei. Bei einem Versuche mit Luft z. B. war die Temperatur der Dämpfe $95^0,6$, diejenige, welche das Thermometer anzeigte, $92^0,6$; als diejenige des in das Calorimeter eintretenden Gases wurde daher $94^0,1$ C. gesetzt.

Um das Calorimeter vor einer Erwärmung durch Strahlung von dem Kochgefäss zu hüten, waren die Apparate in zwei Zimmer vertheilt, in dem einen befanden sich die Vorrichtungen zur Bewegung und Erwärmung des Gases, in dem andern das Calorimeter. Es konnte indess nicht vermieden werden, dass das Calorimeter durch Leitung Wärme erhielt, indem sich allmählich von P aus die Wärme auch durch die Glasröhre p zu demselben

fortpflanzte. Diese Erwärmung wurde durch den Versuch bestimmt, indem man durch die Blechhülle P Dämpfe ganz in derselben Weise und ebenso lange, wie bei den eigentlichen Versuchen hindurchleitete, ohne jedoch Gas in das Calorimeter eintreten zu lassen, und nun beobachtete, wie hoch die Temperatur des Calorimeters über diejenige der Umgebung dadurch erhoben werden konnte. Es wurde zu dem Ende einmal bei aufsteigender Temperatur beobachtet, und einmal bei absteigender, d. h. man liess einmal das Calorimeter sich erwärmen von der Temperatur der Umgebung aus und beobachtete, bei welcher Temperatur es nicht ferner mehr stieg; bei einem zweiten Versuche erwärmte man das Calorimeter vorher über die Temperatur der Umgebung, und beobachtete dann, wie weit dieselbe sank, wenn durch das Rohr P Dämpfe hindurchgeleitet wurden. Es ergab sich im Mittel, dass allein durch diese Leitung der Wärme das Calorimeter um $2^0,7$ C. über die Temperatur der Umgebung, welche durchschnittlich 8^0 war, erhoben wurde.

Die Aufgabe, welche Delaroche und Bérard sich stellten, war nun eine doppelte, einmal die specifische Wärme der verschiedenen Gase im Verhältniss zu derjenigen der Luft zu bestimmen, und dann diejenige der Luft und somit die aller Gase im Verhältniss zu derjenigen des Wassers aufzusuchen.

Zur Lösung der erstern Aufgabe schlugen sie einen doppelten Weg ein; zunächst liessen sie durch das Calorimeter so lange das erwärmte Gas hindurchströmen, bis das Wasser eine constante Temperatur erhielt. Um nun genau zu bestimmen, um wie viel die Temperatur des Calorimeters durch das hindurchströmende Gas über die Temperatur der Umgebung erhoben werden konnte, wurde zunächst das Calorimeter bis nahe zu jener Temperatur erwärmt, und dann so lange Gas hindurchgeleitet, bis die Temperatur in 10 Minuten nicht mehr $0^0,1$ stieg. Dies war sehr nahe die höchste erreichbare Temperatur; dieselbe wurde notirt, sie sei t_1; darauf wurde dann das Calorimeter einige Grade weiter erwärmt, und dann, während stetig erwärmtes Gas hindurchging, sich abkühlen gelassen. Es wurde wieder gewartet, bis die Temperatur des Calorimeters in 10 Minuten nicht $0^0,1$ C. sank, und die so beobachtete Temperatur t_2 gab ebenfalls sehr nahe das Maximum der durch das Hindurchleiten des Gases erreichbaren Temperatur an. Das Mittel aus diesen beiden Temperaturen t_1 und t_2 wurde dann als jene constante Temperatur genommen. Auf diese Weise erhielten Delaroche und Bérard die in folgender kleinen Tabelle zusammengestellten Resultate.

Namen der Gase	Durch das Cal. in 10′ geführte Mengen	Druck	Temperatur des eintr. Gases	Temperatur constante des Calor.	Temperatur der Umgebung	Unterschied
	Liter	Mm.	°C.	°C.	°C.	°C.
Luft	36,91	740,5	97,60	22,90	7,26	15,64
—	30,53	754,8	97,30	25,59	9,77	15,82
Wasserstoff . . .	37,84	749,4	95,80	22,42	8,04	14,38
—	31,50	754,5	95,70	26,05	12,01	14,04
Sauerstoff	37,42	748,4	97,71	23,43	8,15	15,28

Namen der Gase	Durch das Cal. in 10′ geführte Mengen	Druck	Temperatur des eintr. Gases	Temperatur constante des Calor.	Temperatur der Umgebung	Unterschied
	Liter	Mm.	°C.	°C.	°C.	°C.
Sauerstoff	31,30	750,3	96,30	28,75	13,20	15,55
Kohlensäure . .	36,11	758,2	96,80	26,35	6,55	19,80
—	30,95	752,0	97,15	31,81	12,01	19,80
Stickoxydgas . .	30,31	758,2	97,00	30,16	8,92	21,24
Oelbildendes Gas	30,85	750,0	97,35	33,68	9,25	24,43
Kohlenoxyd . . .	30,85	753,5	97,55	24,74	8,47	16,27

Die specifische Wärme der untersuchten Gase, bezogen auf diejenige der Luft als Einheit, ergibt sich aus diesen Versuchen auf folgende Weise.

Wenn die Temperatur des Calorimeters constant geworden ist, so ist die demselben durch das erwärmte Gas und durch die Leitung zugeführte Wärme derjenigen gleich, welche dasselbe durch Strahlung in derselben Zeit nach aussen abgibt. Ist nun die in der Zeiteinheit durch das Calorimeter hindurchgeführte Gewichtsmenge des Gases gleich P, die specifische Wärme desselben gleich c, ist ferner die Temperatur des eintretenden Gases gleich T, die des austretenden Gases, welche wir der Einfachheit wegen gleich derjenigen des Calorimeters setzen wollen, (sie war in der That immer etwas davon verschieden), gleich t, so gibt dieses Gas an das Calorimeter ab die Wärmemenge

$$P \,.\, c\,(T - t);$$

ist nun ferner die in der Zeiteinheit durch Leitung dem Calorimeter zugeflossene Wärme gleich w, so erhält dasselbe in der Zeiteinheit die Wärmemenge

$$Pc\,(T - t) + w.$$

Das Calorimeter gibt nun in derselben Zeit so viel Wärme ab, dass seine Temperatur constant gleich t ist; diese Wärmeabgabe können wir der Temperaturdifferenz des Calorimeters und der Umgebung proportional setzen; ist daher die Temperatur der Umgebung gleich ϑ, und a ein constanter Coefficient, so ist die abgegebene Wärme

$$a\,(t - \vartheta).$$

Da nun die aufgenommene der abgegebenen Wärmemenge gleich ist, so haben wir

$$P \,.\, c\,(T - t) + w = a\,(t - \vartheta).$$

Zur Bestimmung von w dient nun der vorläufige Versuch, wonach, wenn kein Gas durch das Calorimeter strömte, also $P = 0$ war, $t - \vartheta$ gleich 2,7 ist. Es ist demnach

$$w = a \,.\, 2{,}7$$

und somit

$$Pc\,(T - t) + a \,.\, 2{,}7 = a\,(t - \vartheta)$$

$$Pc\,(T - t) = a\,(t - 2{,}7 - \vartheta).$$

Bedeuten nun P', c', T', t', ϑ' dasselbe wie soeben, wenn anstatt des Gases atmosphärische Luft durch das Calorimeter geführt wird, so ist ebenso

$$P' c' (T' - t') = a (t' - 2{,}7 - \vartheta'),$$

und somit

$$\frac{P c (T - t)}{P' c' (T' - t')} = \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta'},$$

oder

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'}{P} \cdot \frac{T' - t'}{T - t} \cdot \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta'}.$$

Man erhält auf diese Weise die specifische Wärme der Gase, bezogen auf diejenige der atmosphärischen Luft, und zwar für gleiche Gewichte; d. h. das Verhältniss $\frac{c}{c'}$ gibt uns an, wie viel mehr Wärme eine gegebene Quantität eines Gases zur Temperaturerhöhung um 1^0 bedarf, als ein gleiches Gewicht atmosphärische Luft. Man kann daraus aber leicht auch die specifische Wärme der Gase für gleiche Volume erhalten, d. h. bestimmen, um wie viel mehr Wärme ein gegebenes Volumen Gas zur Temperaturerhöhung um 1^0 bedarf, als ein gleiches Volumen unter demselben Drucke stehende atmosphärische Luft. Denn ist d die Dichtigkeit des Gases, so ist

$$\frac{P'}{P} = \frac{V'}{V \, . \, d},$$

somit

$$d \cdot \frac{c}{c'} = \frac{V'}{V} \cdot \frac{T' - t'}{T - t} \cdot \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta'},$$

die specifische Wärme des Gases bezogen auf jene der Luft als Einheit für gleiche Volume.

Die zweite von Delaroche und Bérard angewandte Methode bestand darin, dass sie die Gasmengen verglichen, welche das Calorimeter um die gleiche Anzahl von Graden erwärmten. Um bei diesen Versuchen von der Temperatur der Umgebung unabhängig zu sein, wandten sie die schon früher erwähnte Rumford'sche Compensationsmethode an. Sie kühlten das Calorimeter zunächst unter die Temperatur der Umgebung ab, und begannen dann die durchfliessenden Gasmengen zu beobachten, wenn die Temperatur des Calorimeters gerade 2^0 niedriger war als diejenige der Umgebung, und setzten das Durchleiten des Gases so lange fort, bis die Temperatur des Calorimeters 2^0 höher war als diejenige der Umgebung. Es wird bei diesen Versuchen die Compensation in der That vollständig erreicht, denn es wird hier die Temperatur des Calorimeters proportional der Zeit zunehmen, da immerfort das mit derselben hohen Temperatur eintretende Gas auf fast dieselbe um circa 70^0 niedrigere Temperatur abgekühlt wird, also in der That das Calorimeter in jeder Zeiteinheit fast genau dieselbe Wärmemenge von dem abgekühlten Gase erhält. Das Calorimeter gibt deshalb in der zweiten Hälfte der Versuchsdauer fast genau so viel Wärme an die Umgebung ab, als es in der ersten von dort erhält; die Temperatur der Umgebung kann daher auf die Versuche durchaus keinen störenden Einfluss ausüben. Bezeichnet nun x die in allen Versuchen gleich zu setzende, durch Leitung dem Calorimeter zugekommene Wärmemenge, P die Menge des

durchgeströmten Gases, welches das Calorimeter um 4°C. erwärmte, T seine anfängliche, t diejenige Temperatur, mit welcher das Gas das Calorimeter verliess, ist ferner M der Wasserwerth des Calorimeters, so haben wir

$$Pc\,(T - t) + x = M\,.\,4.$$

Ist dagegen P' die Menge, T' die Anfangs-, t' die Endtemperatur der Luft, welche ebenfalls das Calorimeter um 4° erwärmt hat, so haben wir dort

$$P'\,c'\,(T' - t') + x = M\,.\,4,$$

somit

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'\,(T' - t')}{P\,(T - t)}.$$

Wenn also bei allen Versuchen die Gase auf die gleiche Temperatur erwärmt waren, und stets zu derselben Temperatur abgekühlt wurden, so verhalten sich die specifischen Wärmen umgekehrt, wie die Mengen der Gase, welche dem Calorimeter die gleiche Temperaturerhöhung von 4° ertheilten.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate weichen nur wenig von den nach der ersten erhaltenen ab, wir werden sie nachher in einer Tabelle zusammenstellen.

Um die specifische Wärme der Gase in der allgemein gewählten Einheit, derjenigen des Wassers zu erhalten, ist es erforderlich, diejenige eines Gases mit der des Wassers zu vergleichen. Delaroche und Bérard wählten dazu die Luft, und wandten zur Bestimmung der specifischen Wärme derselben drei verschiedene Methoden an.

Die erste schloss sich unmittelbar an die erste der beschriebenen Versuchsreihen; es wurde durch das Calorimeter anstatt der Luft heisses Wasser in einem constanten Strome hindurchgeführt. Man fand, dass wenn in derselben Zeit, in welcher die vorhin angegebenen Gasmengen durch das Calorimeter strömten, 37,75 Gr. Wasser durch dasselbe hindurchgingen und sich um 29°,07 abkühlten, dass dann das Calorimeter constant eine um 20°,71 höhere Temperatur anzeigte als die Umgebung. Um daraus die specifische Wärme der Luft, bezogen auf jene des Wassers, zu berechnen, hat man die oben abgeleitete Gleichung anzuwenden

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'}{P} \cdot \frac{T' - t'}{T - t} \cdot \frac{t - 2{,}7 - \vartheta}{t' - 2{,}7 - \vartheta'},$$

worin jetzt die nicht accentuirten Buchstaben für Luft, die accentuirten für Wasser gelten, also $c' = 1$ ist. Im Mittel aus zwei Versuchen erhielten Delaroche und Bérard so

$$c = 0{,}2498.$$

Die specifische Wärme der Luft lässt sich ebenfalls aus jenen Versuchen bestimmen, bei welchen durch die durch das Calorimeter hindurchgeführte Gasmenge die Temperatur desselben constant erhalten wurde. Es ist nur nothwendig, dass man die in der Zeiteinheit von dem Calorimeter nach aussen abgegebene Wärmemenge kennt. Denn dieser Wärmemenge ist jene gleich, welche dem Calorimeter in derselben Zeit zugeführt wird. Um dieselbe zu erhalten, beobachteten Delaroche und Bérard, um wie viel Grad das Calorimeter sich abkühlte, wenn nach Erreichung der constanten

Temperatur der Zutritt des erwärmten Gases gehemmt wurde. So fanden sie z. B. bei einem Versuche, bei welchem die Temperatur constant $15^0,73$ höher war als die der Umgebung, wenn in jeder Minute 4,54 Gr. Luft durch das Calorimeter gingen und sich um $72^0,41$ C. abkühlten, dass nach Abschluss des Gases die Temperatur des Calorimeter in 20 Minuten um $2^0,84$ C. sank. Der Wasserwerth des Calorimeters war in diesem Falle gleich 596,8 Gramm Wasser.

Man kann daraus die specifische Wärme der Luft bestimmen wie folgt. Wir setzten vorhin die in der Zeiteinheit von dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge der Temperaturdifferenz zwischen demselben und der Umgebung proportional und erhielten dann die Gleichung

$$Pc\,(T - t) = a\,(t - 2{,}7 - \vartheta).$$

Durch die vorhin angegebenen Grössen ist in dieser Gleichung $P = 4{,}54$, $T - t = 72{,}41$, $t - \vartheta = 15^0{,}73$. Es bedarf also zur Bestimmung von c noch der Kenntniss von a, und diese lässt sich aus der beobachteten Abkühlung berechnen. Die in den 20 Minuten von dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge betrug, da das Calorimeter gleich 596,8 Gramm Wasser war,

$$0{,}5968 \,.\, 2{,}84 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Diese Wärmemenge gab das Calorimeter ab, während es stetig um $2^0,84$ C. erkaltete; unter Voraussetzung, dass die Wärmeabgabe der Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und der Umgebung proportional ist, würde die Wärmeabgabe genau dieselbe gewesen sein, wenn das Calorimeter während jener 20 Minuten den mittlern Ueberschuss der Temperatur über diejenige der Umgebung gehabt hätte zwischen jenen, welche es zu Anfang und zu Ende dieser 20 Minuten besass. Dann wird unter Beachtung, dass durch Leitung von dem Erwärmungsapparat dem Calorimeter in der Zeiteinheit $a . 2{,}7$ Wärmeeinheiten zugeführt werden, die in jener Zeit abgegebene Wärmemenge sich ebenfalls darstellen lassen durch

$$a\,(15{,}73 - 0{,}5 \,.\, 2{,}84 - 2{,}7) \,.\, 20,$$

somit haben wir zur Berechnung von a die Gleichung

$$a \,.\, 20 \,.\, 11{,}61 = 0{,}5968 \,.\, 2{,}84$$

$$a = \frac{0{,}5968 \,.\, 2{,}84}{20 \,.\, 11{,}61} = 0{,}00725.$$

Hiernach wird die specifische Wärme der Luft sich ergeben aus der Gleichung

$$0{,}00454 \,.\, c \,.\, 72{,}41 = 0{,}00725\,(15{,}73 - 2{,}7)$$

$$c = \frac{0{,}00725 \,.\, 13{,}03}{0{,}00454 \,.\, 72{,}41} = 0{,}286.$$

Delaroche und Bérard berechneten diesen Versuch in etwas anderer Weise; sie bestimmten nach dem in §. 26 angeführten Erkaltungsgesetz, dessen Richtigkeit sie für diesen Fall annahmen, aus der beobachteten Abkühlung die Temperaturabnahme des Calorimeters in der ersten Minute nach Unterbrechung des Gasstromes. Den hieraus sich ergebenden Wärmeverlust des Calorimeters nahmen sie dann auch für den in einer Minute während

der Durchleitung des Gases und durch die Abkühlung desselben ersetzten Wärmeverlust an. Sie berechneten darnach

$$c = 0,2898.$$

Der dritte Weg, welchen Delaroche und Bérard zur Bestimmung der specifischen Wärme der Luft einschlugen, benutzte die Versuche der zweiten der vorhin angegebenen Reihen, indem sie die Gewichtsmengen und Abkühlung der Luft beobachteten, welche dem Calorimeter eine Temperatuerhöhung von 4° C. ertheilten. Sie erhielten aus einem Versuche, bei welchem 108,32 Gramm Luft angewandt wurden, welche sich um 85° C. abkühlten und dabei ein Calorimeter, dessen Wasserwerth gleich 580 Gramm war, um 4° C. erwärmten, unter Vernachlässigung der dem Calorimeter während dieser Zeit durch Leitung zugeflossenen Wärme

$$c = 0,2697.$$

Als die specifische Wärme der Luft nahmen sie dann das Mittel aus diesen drei auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Werthen, nämlich

$$c = 0,2669.$$

Um nun die specifischen Wärmen der andern Gase zu erhalten, waren die vorher gefundenen Zahlen, welche die specifischen Wärmen der Gase, diejenige der Luft gleich 1 gesetzt, angaben, mit dieser Zahl zu multipliciren.

Die folgende Tabelle enthält die von diesen beiden Physikern erhaltenen Resultate zusammengestellt; die erste Columne die aus der zweiten Versuchsreihe gefundenen Werthe der specifischen Wärmen, diejenige eines gleichen Volumens Luft gleich 1 gesetzt, die zweite Columne dieselben Werthe aus der ersten Versuchsreihe, die dritte die specifischen Wärmen der Gase, diejenigen eines gleichen Gewichtes Luft gleich 1 gesetzt, und die letzte diejenige eines gleichen Gewichtes Wasser gleich 1 gesetzt.

Tabelle der specifischen Wärme der Gase.

Namen der Gase	Specifische Wärme			
	gleicher Volume, die der Luft = 1		gleicher Gewichte, die der Luft = 1	die des Wassers = 1
Luft	1,0000	1,0000	1,0000	0,2669
Sauerstoff	0,9740	0,9765	0,8848	0,2361
Wasserstoff	0,8930	0,9033	12,3400	3,2936
Stickstoff	—	1,0000	1,0318	0,2754
Kohlensäure	1,3110	1,2583	0,8280	0,2210
Stickstoffoxyd	1,3150	1,3503	0,8878	0,2369
Oelbildendes Gas . .	1,6800	1,5530	1,5763	0,4207
Kohlenoxydgas . . .	0,9830	1,0340	1,0805	0,2884

Wenn sich nun auch nicht leugnen lässt, dass die Versuche von Delaroche und Bérard mit einer musterhaften Umsicht ausgeführt sind, welche denselben immer ihren Werth bewahren wird, so wird die Zuverlässigkeit der erhaltenen Resultate doch durch einige Umstände, die man den Experi-

mentatoren indess nicht zur Last legen kann, getrübt. Es ist das zunächst die Unsicherheit in der Bestimmung der Temperatur des eintretenden Gases, welche, wie wir sahen, nicht direkt beobachtet, sondern als Mittel aus zwei Beobachtungen erhalten wurde. Der dadurch entstehende Fehler ist indess nur klein, selbst wenn in der Temperaturbestimmung ein ziemlich grosser Fehler begangen wäre. Wäre z. B. die Temperaturbestimmung in dem vorhin berechneten Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme der Luft um 1^0 fehlerhaft gewesen, hätte also die Abkühlung des Gases anstatt 72,41 betragen 71,41 oder 73,41, so würde dadurch die specifische Wärme der Luft anstatt 0,286 entweder 0,291 oder 0,281. Wichtiger sind aber die Fehler, die daraus entstehen, dass bei den Versuchen kein Gas trocken, und ausser der Luft kein Gas rein sein konnte. Die Luft nämlich, welche durch Compression der Blase S das Gas durch das Calorimeter trieb, war immer mit Wasser in Berührung, also feucht. Dadurch mussten die Blasen feucht werden und somit auch das in denselben enthaltene Gas. Dass die Gase nicht rein sein konnten, hat ebenfalls seinen Grund darin, dass die Blasen S und S', in welchen die dem Versuche unterworfenen Gase angesammelt waren, ausserhalb stets mit Luft in Berührung waren. Wie wir aber im ersten Theile (§. 110) sahen, vermag eine thierische Membran zwei Gase nicht von einander zu trennen, es tritt durch dieselbe eine Mischung der Gase ein. Wie gross der Einfluss dieser beiden Fehlerquellen ist, lässt sich auch nicht annähernd schätzen.

Diese Fehlerquellen veranlassten deshalb später mehrere Physiker, neue Versuche über die specifische Wärme der Gase anzustellen. Haycraft[1]) vermied den durch die Anwendung der Blasen entstehenden Fehler, indem er die Gase in Gasometern aufbewahrte und aus denselben mittels Pumpen durch das Calorimeter treiben liess. Um die specifische Wärme der Gase mit derjenigen der Luft bequem vergleichen zu können, stellte er zwei genau gleich gearbeitete und gleich grosse Calorimeter neben einander; durch das eine derselben trieb Haycraft atmosphärische Luft, durch das andere genau die gleiche Quantität des zu untersuchenden Gases. Beide Gase wurden in einem gemeinschaftlichen Heizapparate, der dem von Delaroche und Bérard ähnlich war, auf dieselbe Temperatur erwärmt. Da die gleichen Gasmengen und zwar von gleicher Temperatur angewandt wurden, so verhielten sich die specifischen Wärmen der Gase und der Luft einfach wie die Temperaturerhöhungen der Calorimeter. Zur Controle der Gleichheit der Calorimeter wurde dann noch abwechselnd das eine, abwechselnd das andere Calorimeter von der Luft erwärmt.

Haycraft schloss aus seinen Versuchen, den frühern Resultaten entgegen, dass die specifischen Wärmen aller Gase bei gleichem Volumen und gleichem Drucke dieselben seien, dass also gleiche Volumina der verschiedensten Gase, wenn sie unter demselben Drucke stehen, die gleiche Wärmemenge zu derselben Temperaturerhöhung bedürfen. Die specifischen Wärmen der Gase wären demnach den Dichtigkeiten derselben umgekehrt proportional, das heisst gleiche Gewichtsmengen verschiedener Gase brauchen zu gleicher Temperaturerhöhung Wärmemengen, welche den Dichtigkeiten der Gase umgekehrt proportional sind.

---

1) *Haycraft*, Edinb. Philos. Transactions. T. X. Gilbert, Annalen. Bd. LXXVI.

Delarive und Marcet[1]) unternahmen dann ebenfalls eine Untersuchung der specifischen Wärme der Gase im Verhältniss zu derjenigen der Luft. Die von ihnen benutzte Methode kam im Wesentlichen mit derjenigen von Clement und Desormes überein. Sie füllten einen dünnwandigen Glasballon, dessen Hals aus einer engen Röhre bestand, mit Gas unter bestimmtem Drucke. Der Hals war doppelt gebogen, und das Ende desselben tauchte in Quecksilber. Da das Gas des Ballons immer unter einem geringern Drucke stand als demjenigen der Atmosphäre, so war stets eine Quecksilbersäule in dem Halse erhoben, deren Höhe die Spannung des eingeschlossenen Gases angab. Der Glasballon wurde dann in der Mitte einer kupfernen Kugel befestigt, welche möglichst luftleer gepumpt wurde. Zunächst wurde nun die Kupferkugel in Wasser von bestimmter niedriger Temperatur gebracht und so lange darin gelassen, bis der ganze Apparat mit dem eingeschlossenen Gase die Temperatur des Wassers angenommen hatte. Da das eingeschlossene Gas zugleich als Luftthermometer wirkte, so liess sich das mit Genauigkeit aus der Unbeweglichkeit des Quecksilbers im Halse des Ballons entnehmen. Hatte der Apparat die niedrige Temperatur angenommen, so wurde er in ein Gefäss mit warmem Wasser eingetaucht, und an dem Sinken der Quecksilbersäule im Halse des Glasballons die Temperatur beobachtet, bis zu welcher das Gas in einer bestimmten Zeit stieg. Bei einer Versuchsreihe z. B. war die Temperatur des Wassers genau $12^0,5$ C., bis zu dieser Temperatur war also das in dem Ballon eingeschlossene Gas abgekühlt. Darauf wurde der Apparat schnell in Wasser von 31^0 C. getaucht, und nun beobachtet, um wie viel Grade die Temperatur des Gases in 8 Minuten stieg.

Da bei allen Versuchen die Umstände ganz dieselben waren, so wurde angenommen, dass in gleichen Zeiten aus dem erwärmten Wasser genau dieselbe Wärmemenge in den Apparat und somit in die eingeschlossenen Gase übergehe, und deshalb die specifische Wärme der Gase der Temperaturerhöhung der Gase umgekehrt proportional gesetzt. Delarive und Marcet fanden, dass bei allen von ihnen untersuchten Gasen die Temperaturerhöhungen in gleichen Zeiten dieselben seien; sie schlossen daher, dass gleiche Volumina der Gase, wenn sie unter demselben Drucke stehen, die gleiche Wärmemenge zu gleicher Temperaturerhöhung erfordern, oder dass die specifischen Wärmen der Gase ihren Dichtigkeiten umgekehrt proportional seien. Sie gelangten also zu demselben Resultate wie Haycraft.

Spätere Versuche von Delarive und Marcet indess[2]), welche nach einer Methode angestellt sind, welche gewissermaassen eine Umkehrung der von Delaroche und Bérard angewandten ist, führten sie für zwei Gase zu andern Resultaten. Sie ersetzten in der Kupferkugel den mit Gas gefüllten Glasballon durch ein kleines mit Terpentinöl gefülltes kupfernes Calorimeter, durch dessen Mitte ein Schlangenrohr hindurchging. Der Apparat wurde erwärmt und dann in Wasser von niedrigerer Temperatur getaucht. Man beobachtete dann die Abkühlung des Calorimeters an einem empfindlichen in das Terpentinöl gesenkten Thermometer, wenn durch das Schlangenrohr keine Luft hindurchging, oder wenn Luft oder ein anderes Gas hindurch-

1) *Delarive* und *Marcet*, Poggend. Ann. Bd. X u. XVI.
2) *Delarive* und *Marcet*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXV.

ging. Je grösser nun die specifische Wärme eines Gases war, um so rascher kühlte sich das Calorimeter ab; aus der Differenz der Abkühlungszeiten, wenn Gas oder Luft hindurchströmte, und jener, wenn das Schlangenrohr geschlossen war, liessen sich dann die specifischen Wärmen der Gase berechnen. Für die specifische Wärme des ölbildenden Gases fanden sie auf diesem Wege 1,5309 aus zwei Versuchen, und für jene der Kohlensäure 1,222. Delaroche und Bérard fanden für erstere 1,5530, für letztere 1,2583. Die Unterschiede sind, wie man sieht, klein, so dass durch diese Versuche schon die frühere Arbeit dieser Physiker, sowie die Sätze von Haycraft widerlegt werden.

Noch nach einer andern, wesentlich von den beschriebenen verschiedenen Methode sind Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase angestellt worden, und zwar gleichzeitig von zwei Physikern, von Apjohn[1]) und Suermann[2]). Dieselben suchten aus der Abkühlung eines trocknen Gasstromes, welcher bei einer bestimmten Temperatur durch mit Wasser benetzten Musselin hindurchströmte und sich daher mit Wasserdampf sättigte, die specifische Wärme der Gase zu bestimmen. Principiell ist gegen diese Methode nichts einzuwenden; denn bei einer bestimmten Temperatur verdampft eine bestimmte Menge Wasserdampf, und bei passender Geschwindigkeit des Gasstromes kann man sicher sein, dass derselbe sich ganz mit Wasserdampf sättige, also jene Menge Wasserdampf aufnimmt, welche sich bildet; ferner wird bei der Bildung des Dampfes eine bestimmte Menge von Wärme gebunden, welche grösstentheils oder doch immer in gleichem Verhältnisse dem Gase entzogen wird. Es ist daher theoretisch möglich, die specifische Wärme der Gase auf diesem Wege zu erhalten. Wenn man aber erwägt, wie indirekt dieser Weg ist, und welch eine Menge von Erfahrungsgrössen zur Berechnung der Versuche verlangt werden, die wenigstens damals noch nicht alle mit Sicherheit bekannt waren, so wird man die auf diesem Wege erlangten Resultate nicht denen von Delaroche und Bérard vorziehen, vielmehr in der Abweichung der von diesen erhaltenen Zahlen von jenen, welche Apjohn und Suermann erhielten, einen Grund gegen die Anwendbarkeit dieser Methode erkennen.

Die Versuche von Delaroche und Bérard sind es demnach, welche das höchste Vertrauen verdienen. Dafür sprechen auch die Resultate, zu denen Regnault bei einer Untersuchung über die specifische Wärme der Gase gelangte[3]). Regnault's Versuchsmethode unterscheidet sich von derjenigen, welche Delaroche und Bérard anwandten, im Princip gar nicht, sie ist jedoch von den Fehlern befreit, welche wir bei den frühern Versuchen rügten.

Um einen constanten Strom des zu untersuchenden Gases zu erhalten, wandte Regnault grosse Behälter an, welche mit dem Gase unter einem bestimmten, durch ein offenes Quecksilbermanometer gemessenen Drucke gefüllt wurden. Der Behälter stand in einem grossen Gefässe voll Wasser,

---

1) *Apjohn*, Philosoph. Magazin. N. XLI, LXXXII, LXXXIII.

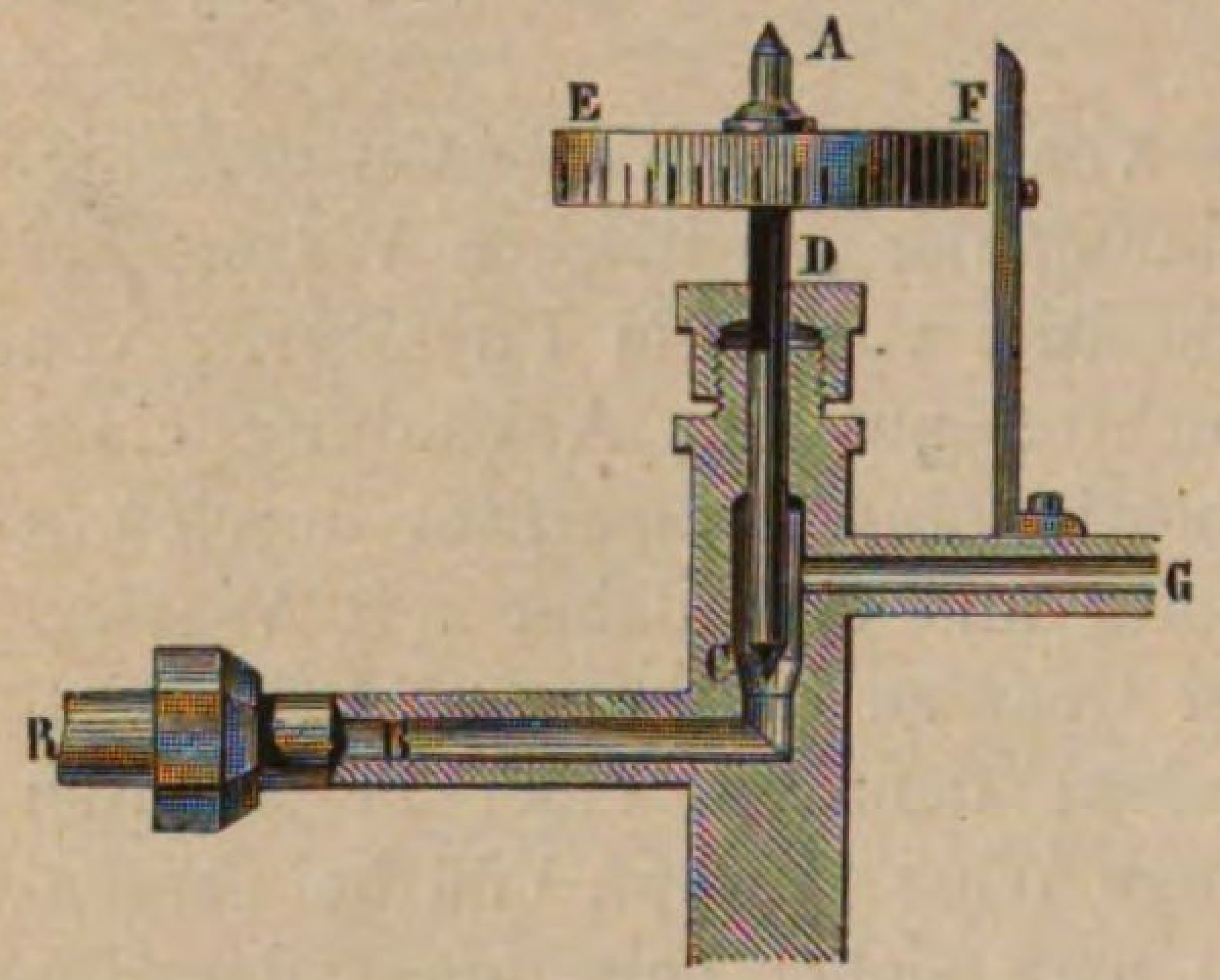
2) *Suermann*, Dissertatio de calore fluidorum elasticorum specifico. Trajecti ad Rhenum 1836. Poggend. Ann. Bd. XLI.

3) *Regnault*, Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France. T. XXVI.

um seine Temperatur constant zu erhalten. Von diesem Behälter aus führte eine Röhrenleitung durch den Erwärmungsapparat und das Calorimeter.

Wenn das Gas aus dem Behälter ausfloss, musste der Druck in demselben und dadurch die Geschwindigkeit des Gasstromes kleiner werden. Um indess die letztere constant zu erhalten, war in der Röhrenleitung der kleine Apparat Fig. 78 angebracht. In denselben trat das Gas durch die Röhre *RR* ein, floss dann durch den von dem Stift *CD* freigelassenen Raum und strömte dann durch die Röhre *G* weiter zu dem Erwärmungsapparat und dem Calorimeter. In den obern Theil des Stiftes war eine Schraube eingeschnitten, so dass derselbe durch Drehung der Scheibe *E* gehoben oder gesenkt werden konnte. Der Rand der Scheibe war getheilt, und ein fester Index, an welchem derselbe vorbeipassirte, gab die Grösse der jedesmaligen Drehung an. Wie man sieht, konnte durch Heben oder Senken der Schraube die Röhrenleitung an dieser Stelle erweitert oder verengert werden, und so die Schwächung des Gasstromes in Folge der Abnahme des Druckes durch Erweiterung der Röhrenleitung aufgehoben werden.

Fig. 78.



Um sich von der Beständigkeit des Gasstromes zu überzeugen, war hinter der Röhre *G* seitlich an der Röhrenleitung bei *t* (Fig. 79) ein kleines Manometer angebracht, um den Druck des strömenden Gases an dieser Stelle zu messen. Es wurde nun durch Drehen der Schraube dafür gesorgt, dass dieser Druck immer derselbe blieb, woraus dann folgte, dass immer in gleichen Zeiten die gleichen Mengen Gas durch die Apparate hindurchgingen.

Die dem Versuche unterworfenen Gasmengen wurden aus der während des Versuches stattfindenden Abnahme des Druckes im Behälter und dem bekannten Volumen und der Temperatur desselben berechnet. Da die Gase nicht genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen und da ausserdem durch den Druck des Gases das Volumen des Behälters etwas geändert wird, so wandte Regnault zu dieser Rechnung eine empirische Formel an. Die Gewichtsmenge des bei 0^0 und unter einem Drucke h in dem Behälter vorhandenen Gases wird sich darstellen lassen durch die Gleichung

$$P_0 = A \cdot h + B \cdot h^2 + C \cdot h^3,$$

worin A, B, C drei zu bestimmende Constanten sind. Ist nun a der scheinbare Ausdehnungscoefficient der Gase in dem Gefässe und t die Temperatur derselben, so wird das bei t^0 in dem Behälter enthaltene Gas sein

$$P = \frac{P_0}{1 + at} = \frac{A \cdot h + B \cdot h^2 + C \cdot h^3}{1 + at}.$$

Um nun die Grössen A, B, C zu bestimmen, füllte Regnault bei dem Drucke h einen der zur Bestimmung der Dichtigkeit der Gase verwandten

Ballons mit Gas und bestimmte das Gewicht dieses Gases. Durch die Füllung des Ballons war der Druck in dem Behälter von h auf h' herabgegangen, und das Gewicht des in ihm enthaltenen Gases von P auf P', wo dann jetzt P' gleich war

$$P' = \frac{A \cdot h' + Bh'^2 + Ch'^3}{1 + at}.$$

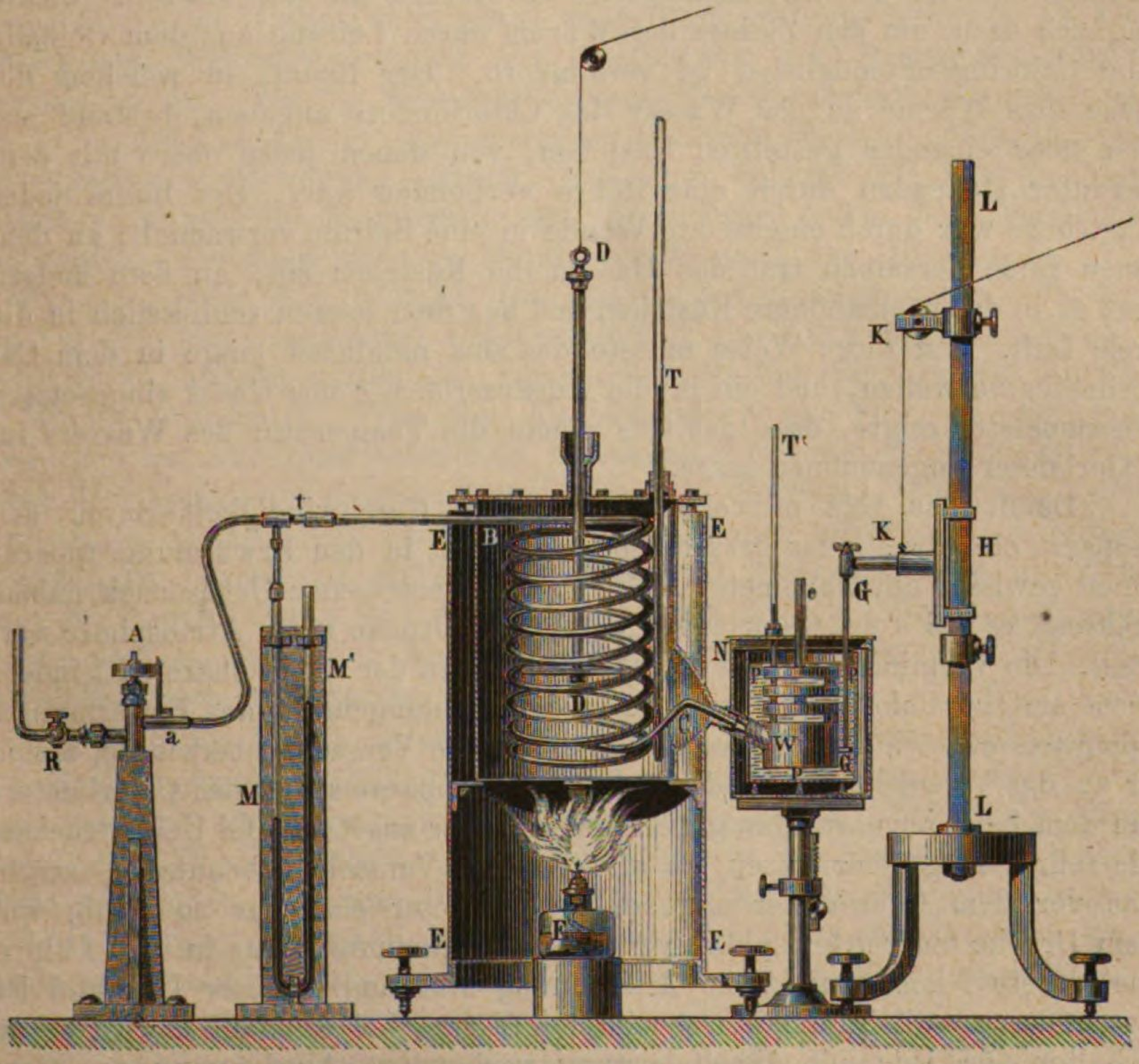
Die Differenz $P - P'$ war dann gleich dem gefundenen Gewichte π des ausgeströmten Gases, so dass man zur Bestimmung von A, B, C die eine Gleichung hatte

$$\pi = \frac{A\,(h - h') + B\,.\,(h^2 - h'^2) + C\,(h^3 - h'^3)}{1 + at}.$$

Eine zweimalige Wiederholung dieses Versuches lieferte dann neuerdings zwei ähnliche Gleichungen, und diese drei liessen dann A, B, C und somit die jedesmal ausgeströmte, dem Versuche unterworfene Gasmenge berechnen.

Die Zusammenstellung des Erwärmungsapparates und des Calorimeters zeigt Fig. 79. Der Erwärmungsapparat bestand aus einem Oelbade EE,

Fig. 79.



welches durch eine untergestellte Lampe auf einer constanten Temperatur erhalten wurde, und in welchem durch einen Rührer DD bewirkt wurde,

dass die Temperatur in allen Schichten dieselbe ist. Bei *B* trat das zu erwärmende Gas in das Schlangenrohr *BC*, welches bei einer lichten Weite von 8^{mm} eine Länge von 10 Metern besass. Wegen der grossen Länge des Rohres im Oelbade konnte man sicher sein, dass das Gas die Temperatur desselben angenommen hatte. Regnault überzeugte sich davon durch direkte Versuche. Er löthete zu dem Ende an das Ende des Schlangenrohres eine weite Metallröhre, in welche das Gas eintrat, ehe es den Erwärmungsapparat verliess; durch ein an der Seite derselben angebrachtes Rohr trat dann das Gas aus. Ein in diese Röhre eingesenktes Thermometer war stets in genauer Uebereinstimmung mit jenem, welches die Temperatur des Oelbades angab. Es wurde deshalb im Laufe der Versuche stets die Temperatur des Oelbades als jene der Gase eingesetzt.

Damit das Gas ohne Abkühlung in das Calorimeter eintrete, war zunächst das Oelbad an der Austrittsstelle der Röhre ausgebaucht; die Gasröhre war dann mit einer Korkhülle umgeben, welche zugleich das Oelbad und das Calorimeter an den Eintrittsstellen der Röhre wasserdicht verschloss; dieselbe mündete dann schliesslich in einer kurzen Glasröhre, welche schon im Calorimeter enthalten war und das Gas in den Abkühlungsraum *W* führte. Die Zwischensetzung des Korkes und der Glasröhre diente zugleich dazu, um den Zufluss der Wärme durch Leitung aus dem Oelbade zum Calorimeter möglichst zu vermindern. Der Raum, in welchem die Gase ihre Wärme an das Wasser des Calorimeters abgaben, bestand aus vier über einander gestellten Kästchen, von denen jedes obere mit dem darunter stehenden durch eine Röhre verbunden war. Der Raum jedes Kästchens war durch eingesetzte Wände in eine Spirale verwandelt; an dem einen Ende derselben trat das Gas in die Kästchen ein, an dem andern trat es in das nächsthöhere Kästchen und aus dem letzten schliesslich in die freie Luft. Auf diese Weise musste das Gas möglichst lange in dem Calorimeter verweilen, und ein in die Ausflussröhre *e* des Gases eingesetztes Thermometer zeigte, dass das Gas genau die Temperatur des Wassers im Calorimeter angenommen hatte.

Damit das Gas mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch den Apparat circulire, muss dasselbe beim Eintritt in den Erwärmungsapparat einen gewissen am Manometer *MM'* Fig. 79 gemessenen Ueberdruck haben, während es bei *e* das Calorimeter unter dem Drucke einer Atmosphäre verlässt. Die Verminderung des Druckes auf jenen der Atmosphäre tritt indess nicht erst im Calorimeter, sondern in dem Schlangenrohr des Erwärmungsapparates ein, wie sich Regnault durch direkte Versuche überzeugte, indem er an das Verbindungsrohr des Erwärmungsapparates und des Calorimeters ein dem bei *t* angebrachten gleiches Manometer ansetzte. Bei Ueberdrucken, die sehr viel grösser waren als alle bei den Versuchen benutzten, zeigte das vor dem Calorimeter angesetzte Manometer eine nur so wenig von dem Drucke einer Atmosphäre verschiedene Spannung, dass in dem Calorimeter selbst keine merkliche Ausdehnung stattfand. Dieser Umstand ist äusserst wesentlich, um die specifische Wärme bei constantem Drucke zu erhalten, da jede mit Arbeitsleistung verbundene Ausdehnung der Gase Wärme verbraucht, somit eine im Calorimeter noch stattfindende Ausdehnung die specifische Wärme zu klein erscheinen lassen würde.

Regnault bestimmte nun bei seinen Versuchen direkt die Temperaturerhöhung, welche das Durchströmen einer gewissen, aus den Druckänderungen im Reservoir dem Gewichte nach zu berechnenden Gasmenge im Calorimeter hervorbrachte, indem dieselbe sich von der Temperatur des Oelbades auf die Temperatur des Calorimeters abkühlte. Zu dem Ende war es erforderlich jene Wärmemenge genau zu bestimmen, welche durch Leitung von dem Oelbade und durch den Einfluss der Umgebung dem Calorimeter mitgetheilt wurde. Ist die mittlere Temperatur des Calorimeters während einer Minute t, jene der Umgebung gleich ϑ, so können wir die Temperaturerhöhung des Calorimeters aus beiden Gründen in diesem Zeitraum setzen

$$\Delta t = A\,(t - \vartheta) + K,$$

worin K die durch Leitung vom Oelbade her eintretende Temperaturerhöhung bedeutet, die bei der gegen die Temperaturdifferenz zwischen Oelbad und Calorimeter äusserst geringen Aenderung in der Temperatur des Calorimeters während der Dauer des Versuches constant angenommen werden darf.

Zur Bestimmung der Constanten A und K, somit zur Berechnung der Correction $\Sigma \Delta t$ während der Dauer des Versuches wurde dann die Beobachtung im Wesentlichen genau so geführt, wie es in der §. 47 beschriebenen Versuchsanordnung zur Ausführung der Mischungsmethode beschrieben ist. War die Temperatur des Oelbades constant geworden, so wurde in das Calorimeter eine gewogene Quantität Wasser gebracht, der Rührapparat in Bewegung gesetzt, und nun während 10 Minuten von Minute zu Minute die Temperatur des Calorimeters sowie der Umgebung beobachtet. Am Ende der 10. Minute wurde dann der Hahn R Fig. 79 geöffnet, der Hahn A so gestellt, dass das Gas mit einer gewissen, während der Versuchsdauer constanten Geschwindigkeit durch den Apparat strömte, und während dessen wieder die Temperatur des Calorimeters von Minute zu Minute beobachtet. War eine hinreichende Menge Gas, die bei den Versuchen mit atmosphärischer Luft zwischen 30 Gr. und 230 Gr. variirte, durch den Apparat hindurchgeströmt, so wurde die Beobachtung der Temperatur des Calorimeters noch 10 weitere Minuten fortgesetzt. Die Beobachtungen in den 10 ersten und in den 10 letzten Minuten lieferten dann die Werthe von A und K, mit denen dann für jede Minute, während deren das Gas durch den Apparat hindurchging, die Correction Δt und damit $\Sigma \Delta t$ berechnet wurde.

In einzelnen Fällen, wenn die Gase, wie Chlor, Chlorwasserstoffsäure u. a. die Wände des Reservoirs oder des Calorimeters angriffen, wurde der Versuch etwas anders angeordnet. Zunächst wurde als Abkühlungsgefäss im Calorimeter wie auch im Erwärmungsapparat ein Schlangenrohr von Platin angewandt, und dann die Gase direkt aus dem Entwicklungsapparate in diese Röhren eingeführt. Um die Menge des durch den Apparat hindurchgegangenen Gases zu bestimmen, wurde das Gas in Absorptionsapparate geführt, deren Gewichtszunahme gemessen wurde.

Wir stellen hier zunächst die von Regnault für eine ziemliche Anzahl von Gasen erhaltenen Resultate zusammen; die Zahlen gelten für den constanten Druck einer Atmosphäre, die Gase waren im Oelbade stets an-

nähernd auf 200° C. erwärmt, die mittlere Temperatur des Calorimeters bei den Versuchen 12—15°.

Namen der Gase	Specifische Wärme, die des Wassers gleich 1		
	für gleiche Gewichte		für gleiche Volume
	nach Delaroche und Bérard	nach Regnault	nach Regnault
Atmosphärische Luft	0,2669	0,23751	0,23751
Sauerstoff	0,2361	0,21751	0,24049
Stickstoff	0,2754	0,24348	0,23651
Wasserstoff	3,2936	3,40900	0,23590
Chlor	—	0,12099	0,29642
Kohlensäure	0,2210	0,21627	0,33068
Kohlenoxyd	0,2884	0,24500	0,23760
Stickoxydul	—	0,22616	0,34470
Stickoxyd	0,2369	0,23173	0,24063
Grubengas	—	0,59295	0,32772
Aethylen	—	0,40400	0,39070
Schweflige Säure	—	0,15338	0,34137
Chloräthyl	—	0,27376	0,60961
Chlorwasserstoffsäure	—	0,18454	0,23328
Schwefelwasserstoff	—	0,24308	0,28570
Ammoniak	—	0,50836	0,29963

Die letzte als specifische Wärme für gleiche Volume bezeichnete Columne gibt diejenige Wärmemenge, welche das der Gewichtseinheit Luft entsprechende Volumen der verschiedenen Gase bedarf, um unter dem constanten Drucke einer Atmosphäre eine Temperaturerhöhung von 1° C. zu erhalten, es sind die Produkte aus den Zahlen der zweiten Columne und den Dichtigkeiten der verschiedenen Gase. Für die permanenten Gase, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff findet sich, dass diese specifische Wärme in der That merklich dieselbe ist, und dass ebenso die Werthe für einige zusammengesetzte Gase, wie Kohlenoxyd, Stickoxyd und Salzsäure fast genau dieselben sind. Im Uebrigen sind die Werthe der specifischen Wärmen für gleiche Volume sehr verschieden.

In Bezug auf die specifischen Wärmen der Gase sind nun noch zwei Fragen zu beantworten, nämlich ob dieselben bei gleichen Drucken von der Temperatur abhängig sind, und ob sie bei gleicher Temperatur mit der Dichte des Gases, also dem Drucke sich ändern.

Um die erste Frage zu beantworten, verfuhr Regnault so, dass er in besondern Versuchsreihen die Gase im Oelbade anstatt wie bei den vorhin angegebenen Zahlen bis gegen 200° C. nur bis zu 100° erhitzte, und dann das Oel des Bades durch eine Kältemischung ersetzte, in welcher er die Gase bis auf etwa — 30° C. abkühlte. Auf diese Weise ergab sich, dass für die einfachen permanenten Gase die specifische Wärme sich nicht mit der Temperatur ändert. Für die atmosphärische Luft erhielt Regnault folgende Werthe der specifischen Wärme:

von — 30° bis + 10°	. . .	0,23771
„ 0° „ + 100°	. . .	0,23741
„ 0° „ + 200°	. . .	0,23751

drei Werthe, welche, besonders da der mittlere kleiner ist als die beiden äussern, als durchaus gleich zu betrachten sind. Ganz dasselbe zeigte sich für den Wasserstoff, für welchen die specifische Wärme zwischen — 30° und + 10° sich zu 3,3996 ergab, während sie zwischen 0° und 200° gleich 3,409 gefunden war.

Für die Gase, welche beträchtlich vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, gilt diese Unabhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur nicht mehr; schon die Kohlensäure zeigt eine nicht unbeträchtliche Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur, das heisst, die Kohlensäure bedarf in verschiedenen Temperaturen eine merklich verschiedene Wärmemenge, um die Temperaturerhöhung von 1° C. zu erhalten. Aus drei Versuchsreihen, welche ganz ebenso wie bei der Luft angestellt waren, ergab sich nämlich als specifische Wärme

zwischen — 30° und + 10°	. . .	0,18427
„ + 10° „ 100°	. . .	0,20246
„ + 10° „ 210°	. . .	0,21692.

Aus diesen drei Werthen lässt sich die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ableiten; nennen wir die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Kohlensäure von — 30° bis zu t^0 erwärmt, λ, so können wir schreiben

$$\lambda = a\,(t + 30) + b\,(t + 30)^2 + c\,(t + 30)^3.$$

Die drei Beobachtungen ergeben uns dann folgende drei Gleichungen zur Bestimmung von a, b, c

$$40 \,.\, 0{,}18427 = 7{,}3708 = a \,.\, 40 + b \,.\, (40)^2 + c\,(40)^3$$

$$7{,}3708 + 90 \,.\, 0{,}21246 = 25{,}5922 = a \,.\, 130 + b\,(130)^2 + c\,(130)^3$$

$$7{,}3708 + 200 \,.\, 0{,}21692 = 50{,}7548 = a \,.\, 240 + b\,(240)^2 + c\,(240)^3,$$

aus denen sich ergibt

$$a = 0{,}17838 \qquad \log a = 0{,}2513462 - 1$$

$$b = 0{,}0001459 \qquad \log b = 0{,}1640823 - 4$$

$$c = 0{,}000000036 \qquad \log c = 0{,}5545931 - 8$$

Die mittlere specifische Wärme von — 30° bis zu t^0, das heisst jene Wärmemenge, welche zur Temperaturerhöhung der Kohlensäure um 1° erforderlich sein würde, vorausgesetzt, die specifische Wärme wäre von — 30° bis t^0 constant, erhalten wir daraus, indem wir den aus obiger Gleichung sich ergebenden Werth von λ durch $t^0 + 30$ dividiren. Diejenige Wärmemenge schliesslich, welche bei irgend einer Temperatur t^0 erforderlich ist, um die Gewichtseinheit Kohlensäure um 1° zu erwärmen, welche man als die wirkliche specifische Wärme bei der Temperatur t bezeichnet, erhält man aus obiger Gleichung, indem man die unendliche kleine Wärmemenge

$d\lambda$ berechnet, welche bei der Temperatur t dem Gase die unendlich kleine Temperaturerhöhung dt ertheilt; dieselbe ergibt sich aus

$$\lambda + d\lambda = a(t + dt + 30) + b(t + dt + 30)^2 + c(t + dt + 30)^3$$

mit Berücksichtigung, dass höhere Potenzen von dt gegen dt selbst vernachlässigt werden dürfen, zu

$$d\lambda = a\,dt + 2b(t + 30)\,dt + 3c(t + 30)^2 \,.\, dt.$$

Der Quotient

$$\frac{d\lambda}{dt} = a + 2b(t + 30) + 3c(t + 30)^2$$

gibt uns dann die zur Erwärmung des Gases um 1^0 erforderliche Wärme, unter der Voraussetzung, dass innerhalb dieses Grades die specifische Wärme constant sei, oder die wirkliche specifische Wärme der Kohlensäure bei t^0. Dieselbe wird für

$$t = 0 \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}1870$$

$$t = 100^0 \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}2145$$

$$t = 200^0 \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}2396.$$

Man sieht, wie die specifische Wärme der Kohlensäure rasch mit steigender Temperatur wächst, ein Umstand, der, wie wir in einem spätern Paragraphen noch besprechen werden, ohne Zweifel damit zusammenhängt, dass die Kohlensäure nicht unbeträchtlich vom Mariotte'schen Gesetze abweicht.

Die Schwierigkeit, die Gase in grössern Mengen darzustellen, verhinderte Regnault, seine Versuche über die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur auch auf andere Gase auszudehnen, es liess sich indess doch bei den vom Mariotte'schen Gesetze abweichenden Gasen, welche in mehreren Versuchsreihen untersucht werden konnten, wie beim Stickoxydul deutlich eine Zunahme der specifischen Wärme erkennen, wenn das Gas im Oelbade auf immer höhere Temperaturen erwärmt wurde.

Um die Frage über die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Gase von ihrer Dichtigkeit zu untersuchen, ersetzte Regnault das Abkühlungsgefäss des Calorimeters, welches zu den bisherigen Versuchen benutzt wurde, durch eine dickwandige Spirale, in deren Mündung e Fig. 79 er ein capillares Rohr von solcher Enge einsetzte, dass die Luft nur unter bedeutendem Drucke mit einiger Geschwindigkeit hindurchgepresst werden konnte. Das Manometer MM' Fig. 79 wurde dann durch ein grosses Quecksilbermanometer ersetzt. Der Hahn A Fig. 79 wurde dann stets so regulirt, dass der an dem Manometer beobachtete Druck während eines Versuches immer derselbe blieb. Mit einem von diesem nur wenig verschiedenen Drucke tritt dann auch das Gas durch das Calorimeter, indem erst nachher durch die Reibung in der capillaren Röhre und die Ausdehnung beim Austritt in die Luft der Druck des Gases auf jenen der Atmosphäre herabgeht.

Vier Versuche, bei denen der Druck des Gases im Calorimeter war

3003^{mm} $2999^{mm},7$ 3001^{mm} 3000^{mm},

gaben als specifische Wärmen der Luft

0,23308 0,23138 0,23411 0,23089.

Die Zahlen sind allerdings kleiner als die vorhin angegebenen; der Grund dieser Verschiedenheit liegt aber nur darin, dass die Spirale nicht hinreichend lang war, um die gesammte Wärme des Gases aufzunehmen. Regnault überzeugte sich davon direkt, indem er mit demselben Apparate die specifische Wärme der Luft bei constantem Drucke der Atmosphäre bestimmte; 5 Versuche ergaben die Zahlen

0,23224 0,23182 0,23005 0,23219 0,23376,

also Zahlen, welche mit den unter höherem Drucke gefundenen fast identisch sind.

In einer andern Versuchsreihe setzte Regnault den Erwärmungsapparat in direkte Verbindung mit dem Gasreservoir ohne Zwischensetzung des Hahnes A; dagegen wurde an die Mündung des Schlangenrohrs in die freie Luft ein ebensolcher Hahn angebracht, und derselbe während der ganzen Dauer des Versuches so regulirt, dass ein ganz constanter Gasstrom durch den Apparat ging, das heisst, dass in gleichen Zeiten gleiche Gewichtsmengen Gas das Calorimeter durchströmten. Bei dieser Versuchsanordnung war in jedem Momente der Druck des Gases im Calorimeter gleich dem augenblicklichen Drucke im Reservoir, er nahm also stetig ab. Da aber die dieser Druckverminderung entsprechende Ausdehnung des Gases in dem Reservoir stattfand, also vor dem Eintritt in den Erwärmungsapparat und das Calorimeter, so beobachtete man auch jetzt die specifische Wärme bei constantem Druck. Die bei 4 Versuchen gefundenen Zahlen sind folgende:

Anfänglicher Druck im Reservoir	8293^{mm}	6316^{mm}	8218^{mm}	6342^{mm}
Schliesslicher „ „ „	3055	1721	2230	1763
Mittlerer Druck im Calorimeter	5647	4018	5224	4052
Specifische Wärme der Luft	0,22467	0,22432	0,22690	0,22597

Mit demselben Apparat ergab sich für die specifische Wärme der Luft bei dem Drucke der Atmosphäre 0,22610; also auch diese Versuchsreihe ergab die specifische Wärme der Luft als unabhängig vom Druck.

Dasselbe Resultat ergab eine dritte Versuchsreihe, bei welcher Regnault ein so grosses Reservoir anwandte, dass bei dem Hindurchführen von etwa 350 Gr. des Gases der Druck in demselben nur um etwa 1000^{mm} abnahm, und bei denen der mittlere Druck bis auf 9500^{mm} zunahm.

Für die atmosphärische Luft kann man somit den Satz mit aller Sicherheit aussprechen, dass die specifische Wärme unabhängig ist vom Druck, dass die Gewichtseinheit Gas, wenn sie bei constantem Druck um 1^0 erwärmt wird, immer dieselbe Wärmemenge verlangt.

Gleiche Versuche stellte Regnault mit Wasserstoff und Kohlensäure an und mit demselben Erfolg, auch bei diesen zeigte sich die specifische Wärme unabhängig vom Drucke. Bei nach der zweiten der eben erwähnten Methoden angestellten Versuchen erhielt Regnault u. a. folgende Zahlen für Wasserstoff:

	Mittlerer Druck im Calorimeter	Specifische Wärme
	3755^{mm}	3,1803
	7064^{mm}	3,1478
	750^{mm}	3,1820
für Kohlensäure		
	7008^{mm}	0,21901
	2786^{mm}	0,21523
	763^{mm}	0,21594.

Dieselben sind, wie man sieht, durchaus unabhängig vom Druck. Es ergibt sich somit, dass die specifische Wärme der Gase von ihrer Dichtigkeit unabhängig ist, dass die Gewichtseinheit zur Erhöhung der Temperatur um 1^0 bei constantem Drucke immer dieselbe Wärmemenge erfordert, einerlei, welches Volumen sie einnimmt. Für Gase, welche sehr vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, wird indess diese Unabhängigkeit nicht ohne weiteres gefolgert werden dürfen; wir werden auf diese Frage bei Besprechung des Verhaltens der Dämpfe zurückkommen.

§. 51.

Trennung der innern und äussern Arbeit bei den Gasen. Die in dem vorigen Paragraphen bestimmte specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke gibt uns jene Wärmemenge, welche zu der mit der Temperaturerhöhung um 1^0 C. verbundenen Vermehrung der Energie und zur Leistung der durch die Ausdehnung bewirkten äussern Arbeit erforderlich ist. Mit Hülfe der im vorigen Kapitel abgeleiteten Sätze über die Beziehungen zwischen der Wärme und der von derselben geleisteten innern oder äussern Arbeit sind wir nun im Stande, die zur Vermehrung der Energie gebrauchte Wärme von der zu äusserer Arbeit verwandten zu trennen, und so die Wärmemenge zu berechnen, welche lediglich zur Temperaturerhöhung der Gase gebraucht wird, welche Clausius[1]) als die wahre Wärmecapacität der Gase bezeichnet. Es ist dazu nur erforderlich, dass wir die in den Gleichungen des §. 45 vorkommenden Functionen X und Y näher bestimmen. Die Gleichungen, welche uns der erste Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie, der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit lieferte, waren

$$dQ = A\,(dU + p dv)$$

oder

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv)$$

nebst der zwischen X und Y bestehenden Gleichung

$$\frac{dY}{dv} - \frac{dX}{dp} = 1.$$

Alle die in diesen Gleichungen vorkommenden Grössen sind Functionen von p, v, t, also des Druckes des Volumens und der Temperatur einer ge-

1) *Clausius*, Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie p. 258 Anmerkung.

gebenen Gasmasse. Welche Beziehungen zwischen diesen drei Grössen für permanente, oder wie wir sie schon mehrfach bezeichneten, für vollkommene Gase bestehen, können wir nun sehr leicht ableiten; dieselben sind gegeben durch das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz. Wir denken uns die Gewichtseinheit eines vollkommenen Gases unter dem Drucke p bei der Temperatur t das Volumen v ausfüllend. Ist dann das unter einem bestimmten Drucke p_0 bei der Temperatur t_0 mit diesem Gase ausgefüllte Volumen gleich v_0, so ist nach dem vereinigten Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac

$$pv = \frac{p_0 v_0}{1 + \alpha t_0}(1 + \alpha t) = \frac{p_0 v_0}{\frac{1}{\alpha} + t_0}\left(\frac{1}{\alpha} + t\right).$$

Setzen wir nun t_0 gleich Null voraus und schreiben $\frac{1}{\alpha} = a$, so wird

$$pv = \frac{p_0 v_0}{a}(a + t) = R\,(a + t).$$

Den Werth der Constanten R können wir ebenfalls leicht bestimmen. Setzen wir p_0 gleich dem Drucke einer Atmosphäre, also dem Drucke von 760^{mm} Quecksilber, so ist v_0 das Volumen der Gewichtseinheit Gas unter diesem Drucke bei 0^0. Bezeichnen wir nun das specifische Gewicht des Gases, das Gewicht der Volumeinheit bei 0^0 mit s_0, so wird

$$v_0 = \frac{1}{s_0},$$

somit

$$R = \frac{p_0}{s_0\,a}.$$

Nehmen wir nun als Gewichts- und Volumeinheit Kilogramm und Cubikmeter, so ist $p_0 = 760 \,.\, 13{,}595$ Kil. $= 10332{,}2$ Kil. Die Grösse a ist gleich dem reciproken Werthe des Ausdehnungscoefficienten der Gase; wie wir §. 11 sahen, ist der Ausdehnungscoefficient der verschiedenen, auch der permanenten Gase nicht vollkommen derselbe und nicht ganz vom Drucke unabhängig. Für die permanenten Gase sind indess die Unterschiede so höchst unbedeutend, dass wir für α den Werth 0,00366, dem sich der Ausdehnungscoefficient der Luft mit abnehmender Dichte annähert, setzen dürfen. Damit wird

$$a = \frac{1}{0{,}00366} = 273{,}2,$$

wofür wir ohne merklichen Fehler in runder Zahl 273 einsetzen können.

Nach den Versuchen von Regnault ist das Gewicht von 1 Cubikmeter Luft bei 0^0 und 760^{mm} Druck gleich 1,29318 Kil. Bezeichnen wir nun die Dichtigkeit irgend eines Gases, jene der Luft als eins gesetzt, mit δ, so ist

$$s_0 = 1{,}29318 \,.\, \delta$$

und es wird

$$R = \frac{10332{,}2}{273 \,.\, 1{,}29318 \,.\, \delta} = \frac{29{,}266}{\delta}.$$

Um die Constante R in unserer Gleichung

$$pv = R\,(a + t)$$

zu erhalten, haben wir somit nur die für Luft berechnete Constante $R = 29{,}266$ durch die Dichtigkeit des Gases, für welches die Gleichung dienen soll, bezogen auf Luft, zu dividiren.

Die Werthe von R werden so

für Stickstoff	$R = 30{,}124$
„ Sauerstoff	$26{,}464$
„ Wasserstoff	$422{,}527.$

Mit Hülfe der so bestimmten Beziehung zwischen p, v, t können wir nun die bei den Gasen zu innerer und äusserer Arbeit gebrauchten Wärmemengen in folgender Weise trennen. Gehen wir von der ersten Gleichung aus

$$dQ = A\,(dU + pdv),$$

so können wir, wenn wir die specifische Wärme bei constantem Druck, die, für die permanenten Gase wenigstens, von der Temperatur unabhängig ist, mit c_p bezeichnen, für die zur Temperaturerhöhung des Gases um dt nothwendige Wärmemenge schreiben

$$dQ = c_p\,dt.$$

Nennen wir nun die für die zur Vermehrung der Energie bei der Temperaturerhöhung des Gases um 1^0 nothwendige Wärme c, so ist weiter

$$A\,dU = c\,dt,$$

somit

$$c_p\,dt = c\,dt + Ap\,dv,$$

oder

$$c_p\,\frac{dt}{dv} - Ap = c\,.\,\frac{dt}{dv}.$$

In dieser Gleichung ist dv die der Temperaturänderung dt entsprechende Volumänderung unter der Voraussetzung, dass der Druck p constant bleibt, wir erhalten sie somit aus der Gleichung

$$p\,(v + dv) - pv = R\,(a + t + dt) - R\,(a + t)$$

$$p\,dv = R\,dt$$

$$\frac{dt}{dv} = \frac{p}{R};$$

somit wird

$$c_p\,.\,\frac{p}{R} - A\,p = c\,\frac{p}{R},$$

oder

$$c = c_p - AR$$

$$c_p - c = AR.$$

Die erste dieser beiden Gleichungen liefert uns die bei der Erwärmung der Gewichtseinheit eines Gases um 1^0 C. unter constantem Druck zu innerer Arbeit verwandte Wärmemenge, die zweite jene, welche zu äusserer Arbeit verwandt ist. Der Factor A in diesen Gleichungen bedeutet den Wärme-

werth der Arbeitseinheit, für welchen wir nach §. 41 in runder Zahl schreiben können $\frac{1}{424}$.

Für die atmosphärische Luft erhalten wir somit

$$c_p - c = \frac{29,266}{424} = 0,06902$$

und

$$c = c_p - 0,06902 = 0,23751 - 0,06902 = 0,16849,$$

oder bei der Erwärmung der Gewichtseinheit Luft sind 0,16849 Wärmeeinheiten zur Vermehrung der Energie, 0,06902 Wärmeeinheiten zur äussern Arbeit verwandt.

In Folge der Beziehung, welche für alle Gase, soweit sie dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, gültig ist

$$R = \frac{29,266}{\delta} = \frac{R'}{\delta},$$

erhalten wir für die übrigen Gase

$$c_p - c = \frac{0,06902}{\delta}$$

$$c = c_p - \frac{0,06902}{\delta}.$$

Aus diesen Gleichungen folgt weiter

$$c_p \,.\, \delta - c \,.\, \delta = 0,06902; \quad c \,.\, \delta = c_p \,.\, \delta - 0,06902.$$

Das Produkt $c_p \,.\, \delta$ gibt uns die specifische Wärme der Gase für gleiche Volume, und zwar für Volume, welche dem der Gewichtseinheit Luft gleich sind; das Produkt $c.\delta$ bedeutet die Wärmemenge, welche in diesen Volumen der Gase zur Vermehrung der Energie verwandt ist. Jene Gleichungen sagen also aus, dass die zur äussern Arbeit bei der Erwärmung gleicher Volume der verschiedenen Gase unter constantem Druck verwandte Wärme immer dieselbe ist. Dieser Satz, der nur so weit gültig ist, als das Gay-Lussac'sche Gesetz, folgt übrigens aus dem letztern unmittelbar, denn dasselbe sagt aus, dass gleiche Volume der verschiedenen Gase bei gleicher Temperaturerhöhung sich um denselben Bruchtheil ihres Volumens ausdehnen, somit dieselbe äussere Arbeit leisten.

Folgende Tabelle enthält die nach obiger Gleichung berechneten Werthe von c für die von Regnault untersuchten Gase.

Namen der Gase	δ	c_p	c	$\frac{c_p}{c}$
Atmosphärische Luft	1,0000	0,23751	0,16849	1,409
Sauerstoff	1,1056	0,21751	0,1551	1,402
Stickstoff	0,9713	0,24348	0,1714	1,420
Wasserstoff	0,0692	3,40900	2,4110	1,413
Chlor	2,4502	0,12099	0,0928	1,303
Kohlensäure	1,5201	0,21627	0,1719	1,257
Kohlenoxyd	0,9673	0,24500	0,1736	1,411

Namen der Gase	δ	c_p	c	$\frac{c_p}{c}$
Stickoxydul	1,5241	0,22616	0,1808	1,250
Stickoxyd	1,0384	0,23173	0,1652	1,403
Leichter Kohlenwasserstoff	0,5527	0,59295	0,4700	1,266
Schwerer Kohlenwasserstoff	0,9627	0,40400	0,3350	1,206
Schweflige Säure	2,2113	0,15338	0,1221	1,256
Chloräthyl	2,2269	0,27376	0,2427	1,128
Chlorwasserstoff	1,2596	0,18454	0,1297	1,422
Schwefelwasserstoff	1,1747	0,24308	0,1844	1,312
Ammoniak	0,5894	0,50836	0,3916	1,300

In der letzten Columne sind ausserdem die Quotienten aus der gesammten zur Temperaturerhöhung um 1^0 bei constantem Drucke erforderlichen Wärme und der zur Vermehrung der Energie gebrauchten angeführt. Wie man sieht, ist dieses Verhältniss für die permanenten Gase, deren specifische Wärme für gleiche Volume annähernd gleich ist, annähernd dasselbe und zwar im Mittel gleich 1,41. Wir werden sofort die Mittel kennen lernen, dieses Verhältniss zu bestimmen und damit die Folgerungen der mechanischen Wärmetheorie zu prüfen. Bei den Gasen ist es möglich, die Erwärmung so zu führen, dass keine äussere Arbeit geleistet wird, wir haben nur das Volumen der Gase constant zu halten, also in jedem Momente den Druck p so zu regeln, dass das Gas genau dasselbe Volumen beibehält. Da dann die äussere Arbeit gleich Null ist, so wird die gesammte Wärmemenge zur Vermehrung der Energie gebraucht. Es ergibt sich das auch unmittelbar aus der Gleichung

$$d\,Q = A\,(dU + p\;dv),$$

denn bei constant gehaltenem Volumen ist $dv = 0$, somit

$$dQ = A\,.\,dU = c\,.\,dt.$$

Die zur Vermehrung der Energie gebrauchte Wärme ist somit die specifische Wärme bei constant gehaltenem Volumen eines Gases.

Da nun bei den vollkommenen Gasen die einzige innere Arbeit in der Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung besteht, wie wir §. 37 zeigten, so ist bei den Gasen in der Bezeichnungsweise des §. 43 $J = 0$, somit $U = W$ oder

$$c\,dt = A\,dW.$$

Die den Gasen bei constantem Volumen zugeführte Wärmemenge ist somit als solche, das heisst als vermehrte Molekularbewegung in dem Gase vorhanden und eben deshalb ist die specifische Wärme eines Gases bei constant erhaltenem Volumen die wahre Wärmecapacität des Gases, jene Wärmemenge, um welche die in der Gewichtseinheit des Gases enthaltene Wärmebewegung zunimmt, wenn die Temperatur um 1^0 C. steigt[1]).

---

1) Die in diesem Paragraphen gegebene Ableitung der wahren Wärmecapacität ist von *Clausius* in seiner ersten Abhandlung Poggend. Ann. Bd. LXXIX.

§. 52.

Specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen. Nach der am Schlusse des vorigen Paragraphen gemachten Bemerkung ist die wahre Wärmecapacität eines Gases oder die zur Vermehrung der Energie gebrauchte Wärme gleich der specifischen Wärme des Gases bei constantem Volumen. Zur experimentellen Prüfung der dort aus der Theorie gezogenen Folgerungen würde also eine Bestimmung der specifischen Wärme bei constant gehaltenem Volumen nothwendig sein. Eine solche Bestimmung auf direktem Wege ist aber schon deshalb nicht möglich, weil das Gewicht des in einem bestimmten Raume eingeschlossenen Gases gegenüber dem Gewichte des Gefässes immer so klein ist, dass die zur Erwärmung des Gases gebrauchte Wärme gegenüber der zur Erwärmung des einschliessenden Gefässes verwandten fast verschwindet. Man erhält deshalb keinen messbaren Unterschied in der zur Erwärmung eines Gefässes erforderlichen Wärmemenge, ob das Gefäss luftleer oder mit Luft gefüllt ist.

Man kann indess auf indirektem Wege die specifische Wärme bei constantem Volumen erhalten, indem man das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen $\frac{c_p}{c} = k$ bestimmt; es ist das möglich, indem man ein Gas auf der adiabatischen Curve, das heisst also ohne Wärmezufuhr oder Fortnahme sich ausdehnen oder comprimiren lässt und die dabei stattfindende Wärmeänderung beobachtet.

Wir haben die Gleichung der adiabatischen Curve bereits §. 44 entwickelt, wir können dieselbe indess unmittelbar aus unserer Gleichung

$$dQ = A\,(X\,dp + Y\,dv)$$

ableiten, wodurch sich gleichzeitig ergibt, in welcher Weise wir die Beobachtung zur Bestimmung des Verhältnisses k zu führen haben. Die Functionen X und Y in dieser Gleichung können wir leicht durch p, v, c_p und c ausdrücken. Erwärmen wir die Gewichtseinheit Gas bei constantem Druck, wobei also $dp = 0$, so ist

$$dQ = c_p\,dt = A\,.\,Y\,.\,dv$$

$$Y = \frac{c_p}{A} \cdot \frac{dt}{dv}.$$

Aus der Gleichung

$$p\,v = R\,(a + t)$$

erhielten wir schon vorhin

$$\frac{dt}{dv} = \frac{p}{R},$$

somit wird

$$Y = \frac{c_p \cdot p}{A\,.\,R}.$$

Erwärmen wir das Gas bei constantem Volumen, so ist $dv = 0$, der Druck ändert sich und es wird

---

Abhandlungen etc. Abhandlung I. und später Liebig's Ann. Bd. CXVIII. Abhandlungen etc. p. 286 durchgeführt.

$$dQ = c\,dt = A\,.\,X\,dp$$

$$X = \frac{c}{A}\,\frac{dt}{dp}.$$

Darin ist

$$\frac{dt}{dp} = \frac{v}{R},$$

demnach

$$X = \frac{c\,.\,v}{A\,R}.$$

Setzen wir diese Werthe in die allgemeine Gleichung für dQ, so wird dieselbe

$$dQ = \frac{c}{R}\left(v\,dp + \frac{c_p}{c}\cdot p\,dv\right).$$

Die Beziehung, welche stets zwischen p und v bestehen muss, wenn das Gas sich ohne Zufuhr oder Fortnahme von Wärme ausdehnt oder comprimirt wird, erhalten wir nun, wenn wir in der letzten Gleichung $dQ = 0$ setzen, sie wird somit, wenn wir gleichzeitig $\frac{c_p}{c} = k$ setzen,

$$v\,dp + k\,p\,dv = 0$$

oder

$$\frac{dp}{p} + k\,\frac{dv}{v} = 0.$$

Diese letztere Gleichung bestimmt die unendlich kleinen Aenderungen des Druckes und des Volumens, in dem Augenblicke, in welchem Druck und Volumen gerade p und v sind; um nun die einer endlichen Zustandsänderung entsprechende Beziehung zwischen p und v zu erhalten, haben wir die Summe aller der unendlich kleinen Aenderungen zu bilden, durch welche das Gas von seinen anfänglichen, durch den Druck p_1 und das Volumen v_1 gegebenen Zustande in den durch p und v gegebenen Zustand übergegangen ist, also die Summe

$$\int_{p_1}^{p} \frac{dp}{p} + \int_{v_1}^{v} k\,\frac{dv}{v} = 0,$$

welche Summe, da jedes einzelne Glied gleich 0 ist, ebenfalls gleich 0 sein muss. Wie wir nun schon mehrfach sahen, ist diese Summe

$$\log p - \log p_1 + k\,(\log v - \log v_1) = 0$$

$$\log p + k\,.\,\log v = \log p_1 + k\,.\,\log v_1$$

oder auch

$$p\,.\,v^k = p_1\,v_1^{\;k}.$$

Da nun ferner

$$v : v_1 = \frac{1}{\delta} : \frac{1}{\delta_1},$$

wenn wir mit δ die Dichtigkeit des Gases unter dem Drucke p, mit δ_1 unter dem Drucke p_1 bezeichnen, so erhalten wir schliesslich

$$p\left(\frac{1}{\delta}\right)^k = p_1\left(\frac{1}{\delta_1}\right)^k$$

$$p = p_1\left(\frac{\delta}{\delta_1}\right)^k.$$

Die Gleichung lässt erkennen, wie wir zu verfahren haben, um den Werth von k zu bestimmen. Wir lassen eine gegebene Gasmasse, die unter dem Drucke p_1 steht, ohne Aenderung des Wärmeinhaltes, sich ausdehnen oder comprimiren bis zu einem Drucke p und beobachten die Dichtigkeit δ, welche sie bei der ursprünglichen Temperatur, für welche die Dichtigkeit δ_1 war, nach der Ausdehnung oder Compression besitzt. Jene Gleichung nack k aufgelösst, oder

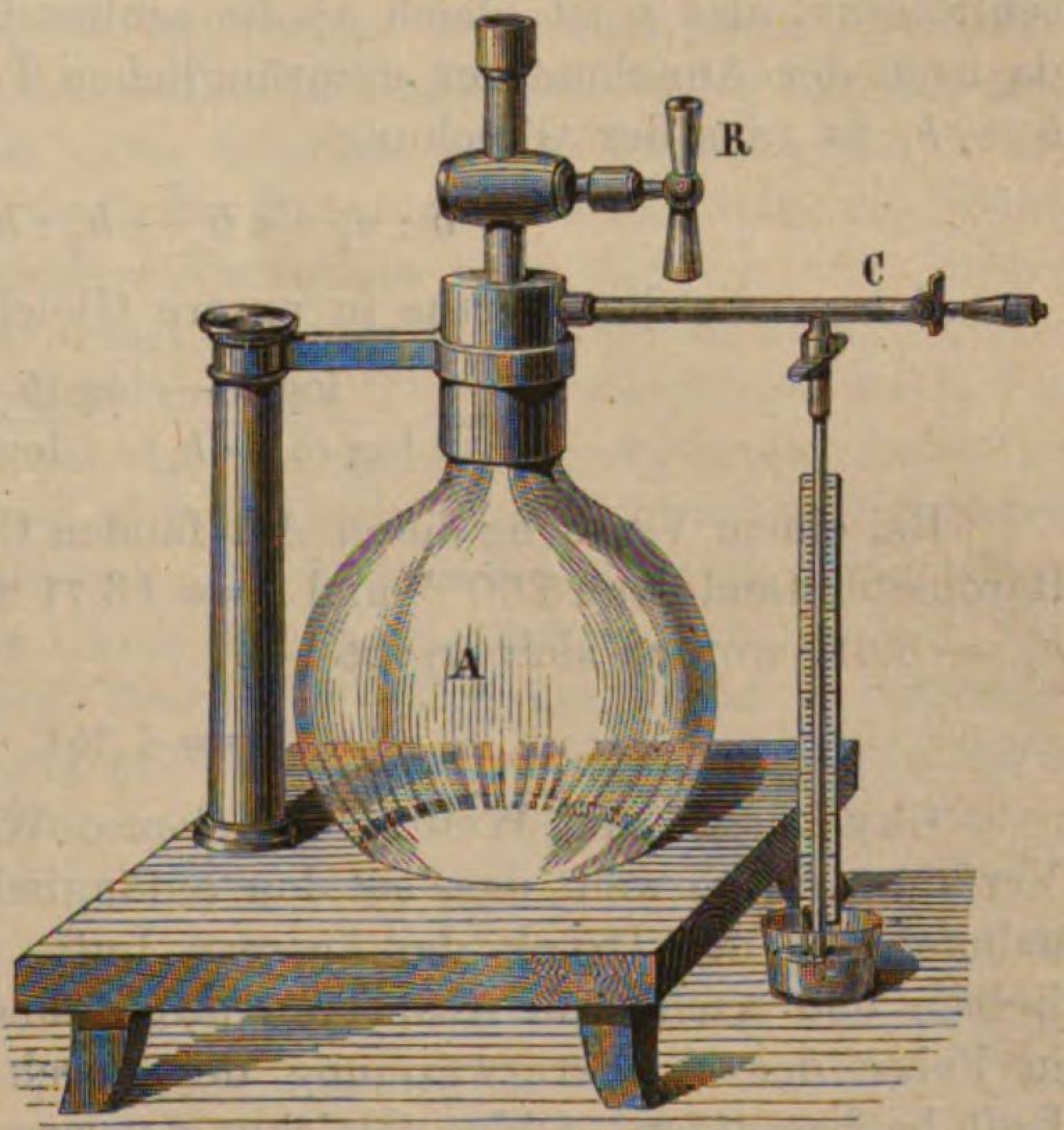
$$k = \frac{\log p - \log p_1}{\log \delta - \log \delta_1}$$

gibt uns dann den gesuchten Werth von k.

Diese Methode zur Bestimmung des Werthes von k ist zuerst von Clement und Desormes[1]), später von Gay-Lussac und Welter[2]), Masson[3]), Weisbach[4]) und von Hirn[5]) angewandt worden. Das Verfahren von Clement und Desormes war folgendes.

Der Hals eines circa 20 Liter haltenden Ballons A (Fig. 80) wurde mit einer Metallfassung versehen, welche an zwei Stellen durchbohrt war. In der einen Durchbohrung war eine Röhre eingelöthet, welche gleichsam die Fortsetzung des Flaschenhalses bildete, und welche durch einen Hahn R verschlossen werden konnte. In der seitlichen Durchbohrung war ebenfalls ein mit einem Hahne-verschliessbares Rohr C befestigt, von welchem ein Glasrohr hinabreichte, welches unten in ein Gefäss mit Wasser tauchte, und so als Manometer diente, um den Druck des in dem Ballon eingeschlossenen Gases zu bestimmen.

Fig. 80.



Nachdem nun der Ballon zunächst mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre, gemessen durch den Barometerstand b, gefüllt war, wurde die

1) *Clement* und *Desormes*, Journal de Physique. T. LXXXIX. p. 333.
2) *Gay-Lussac* und *Welter*, in La Place Mécanique celeste. T. V.
3) *Masson*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. LIII.
4) *Weisbach*, Der Civilingenieur, Zeitschrift für das Ingenieurwesen. Neue Folge Bd V. 1859.
5) *Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur. T. I. p. 69.

Röhre C mit einer Luftpumpe verbunden und die Luft im Innern des Ballons bis auf einen Druck $b - h$ verdünnt, und der Hahn in C wieder geschlossen. Es wurde dann der Hahn R geöffnet, der eine so weite Durchbohrung hatte, dass durch die hineinstürzende Luft in einer halben Sekunde der Druck der Luft im Innern des Ballons gleich dem der äussern Luft wurde; war das eingetreten, so wurde der Hahn R sofort wieder geschlossen. Die Gleichheit des Druckes im Innern des Ballons war indessen nicht dadurch eingetreten, dass die Luft im Innern des Ballons die Dichtigkeit hatte, wie ausserhalb, sondern dadurch, dass zugleich die schon früher in dem Ballon enthaltene Luft comprimirt und dadurch erwärmt war. Bei der Kürze der Zeit, während welcher geöffnet war, kann man annehmen, dass beim Schliessen des Hahnes eine Abkühlung der comprimirten Luft noch nicht eingetreten war; dieselbe fand dann statt nach dem Schliessen des Hahnes und in Folge dessen trat eine Verminderung der Elasticität der eingeschlossenen Luft ein, welche sich dadurch zu erkennen gab, dass das Wasser in der Manometerröhre aufstieg. Sei diese Höhe in Millimeter Quecksilber gleich h_1, wenn der Apparat wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hat.

Diese Beobachtungen gestatten den Werth von k nach der vorhin abgeleiteten Gleichung zu berechnen. Der anfängliche Druck des Gases oder p_1 ist gleich $b - h$, der schliessliche Druck, im Momente des Hahnschliessens, also p ist gleich b; die schliessliche Dichtigkeit δ erhalten wir, da nach der Annahme der ursprünglichen Temperatur der Druck des Gases $b - h_1$ ist, aus der Gleichung

$$\delta : \delta_1 = b - h_1 : b - h.$$

Setzen wir die Werthe in unsere Gleichung ein, so wird

$$k = \frac{\log b - \log (b - h)}{\log (b - h_1) \cdot \log (b - h)}.$$

Bei einem Versuche dieser Art fanden Clement und Desormes bei einem Barometerstande von 760^{mm} und $h = 13{,}71$ nach dem Absperren des Hahnes $h_1 = 3{,}61$, woraus sich ergibt

$$k = 1{,}354.$$

Gay-Lussac und Welter und ebenso Weisbach und Hirn änderten das Verfahren in so weit, dass sie den anfänglichen Druck im Apparate grösser nahmen als den Druck der äussern Luft, dieselbe dann sich ausdehnen liessen und nach dem Absperren des Hahnes die Druckzunahme der Luft in Folge der Wiedererwärmung der durch die Ausdehnung abgekühlten Luft beobachteten. Obige Gleichung verwandelt sich dann in

$$k = \frac{\log (b + h) - \log b}{\log (b + h) - \log (b + h_1)}.$$

In dieser Weise erhielten Gay-Lussac und Welter bei einem Versuche folgende Zahlen

$$b = 757^{mm};\ h = 16^{mm},36;\ h_1 = 4^{mm},44,\ \text{somit}\ k = 1{,}376.$$

Masson erhielt in dieser Weise aus mehr als 30 mit aller Sorgfalt angestellten Versuchen die Zahl

$$k = 1{,}419$$

für Luft und 1,30 für Kohlensäure. Weisbach fand $k = 1{,}4025$ aus zwei Versuchen, und Hirn erhielt aus 40 Versuchen $k = 1{,}3845$.

Die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen weichen, wie man sieht, nicht unbedeutend von einander ab, ein Umstand, der darauf hinweist, dass dieses Verfahren nicht geeignet ist vollständig sichere Resultate zu liefern; der Grund dieser Unsicherheit ist leicht zu erkennen. Diese Methode setzt voraus, dass die Volumänderung des Gases ganz ohne Zufuhr oder Fortnahme von Wärme stattgefunden, dass also in dem Augenblick, in welchem der Hahn R geschlossen wird, das comprimirte oder ausgedehnte Gas genau die durch die Volumänderung bedingte Temperatur besitze. Das ist indess kaum zu erreichen; wenn wie bei den Versuchen von Clement und Desormes durch das Eindringen der äussern Luft eine Compression und damit eine Temperaturerhöhung des eingeschlossenen Gases eintritt, so wird durch das bei dem Eindringen stets stattfindende Mischen der eindringenden und der comprimirten Luft sofort schon eine theilweise Ausgleichung der Temperaturen eintreten, so dass im Momente des Hahnschliessens die Temperatur nicht mehr ihre ganze Höhe besitzt. Bei dem umgekehrten Verfahren dagegen wird die Abkühlung nicht so weit gehen, wie sie es thuen müsste, da von den Wänden des Gefässes sofort Wärme in das abgekühlte Gas eindringen muss. Diese Mittheilung oder Entziehung von Wärme, deren Grösse von der Dauer abhängt, während welcher der Hahn geöffnet ist, muss die Resultate im Allgemeinen etwas zu klein erscheinen lassen. Das Resultat würde demnach der Wahrheit am nächsten kommen, je kürzer die Dauer der Hahnöffnung ist. Dann tritt indess nach den ausgedehnten Versuchen von Cazin[1]) eine andere Schwierigkeit auf. In Folge der Geschwindigkeit, welche das ausströmende Gas erhält, findet ein Hinausgehen über die Gleichgewichtslage statt, das heisst es tritt mehr Gas aus, als der Druckdifferenz entspricht, oder es wird, wenn man das Gas comprimirt hat, ein Herabsinken des Druckes unter den äussern Druck eintreten. In Folge dessen tritt unmittelbar nachher ein Zurückströmen des Gases in das Gefäss ein, hebt dort den Druck wieder über den äussern Druck, es folgt ein neues Ausströmen u. s. f., so dass erst nach einigen sehr schnell abnehmenden Oscillationen der Gleichgewichtszustand eintritt. Bei sehr kurzer Dauer der Hahnöffnung hängt es also davon ab, bei welcher Phase der Oscillationen man den Hahn schliesst, ob man einen zu grossen oder zu kleinen Druck beobachtet, ob man also einen zu kleinen oder zu grossen Werth von k erhält. Indem Cazin die Zeit, während welcher der Hahn geöffnet war, von der möglich kleinsten ganz allmählich wachsen liess, fand er sehr schwankende Werthe, welche sich zunächst einer bestimmten Grenze näherten, von der an dann die Werthe bei längerer Dauer der Oeffnung stetig abnahmen, eine Abnahme, welche ihren Grund in der Aufnahme von Wärme aus den Gefässwänden hatte. Jener erste Grenzwerth zeigt den eingetretenen Gleichgewichtszustand an, und dieser Werth kommt dem wahren Werth des Verhältnisses k jedenfalls am nächsten.

1) *Cazin*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. LXVI.

Indem Cazin den Ballon A anstatt mit der äussern Luft mit einem zweiten Ballon gleicher Grösse in Verbindung setzte und beide Ballons mit demselben Gase füllte, gelang es ihm auch für eine Reihe von andern Gasen in derselben Weise das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen zu bestimmen. Die von Cazin erhaltenen Werthe sind folgende:

Atmosphärische Luft . . . k =	1,41	Ammoniak . . . . k =	1,328
Sauerstoff	1,41	Kohlensäure	1,291
Stickstoff	1,41	Stickoxydul	1,285
Wasserstoff	1,41	Schweflige Säure	1,262
Kohlenoxyd	1,41	Aethylen	1,257.

Gegen die Genauigkeit der von Cazin angewandten Methode hat Röntgen[1]) eine Reihe von Einwänden erhoben; er hält im Besondern die Bestimmung des von Cazin zur Berechnung seiner Versuche benutzten Grenzwerthes für wenig zuverlässig. Röntgen hat deshalb neuerdings eine Anzahl von Versuchen zur Bestimmung des Verhältnisses k für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff ausgeführt. Die von ihm benutzte Methode ist die auch von den frühern Experimentatoren angewandte, er suchte indess eine grössere Genauigkeit der Resultate zu erreichen, indem er zunächst ein grosses Gefäss anwandte, dann zur Bestimmung der betreffenden Drucke ein Verfahren wählte, welches eine grössere Genauigkeit gestattete als die Ablesung gewöhnlicher Manometer und indem er schliesslich eine Correction für die schon während des Ausströmens stattfindende Wärmeausgleichung anbrachte.

Das zu den Versuchen benutzte Gefäss war ein Glasballon von 70 Liter Inhalt; zur Messung der Drucke der in dem Gefässe eingeschlossenen Gase war seitlich in der Wand des Ballons eine kreisförmige Oeffnung von 11 Cent. Durchmesser angebracht und durch ein gewelltes Neusilberblech, wie es neuerdings vielfach zu Anäroid-Barometern verwandt wird, geschlossen. Das Centrum der Platte wurde durch ein angekittetes Schilfstäbchen mit einem kleinen um eine feste Axe drehbaren Spiegelscheibchen derart verbunden, dass dasselbe um einen gewissen Winkel gedreht wurde, wenn das Neusilberblech sich durch eine kleine Zunahme oder Abnahme des Druckes im Glasballon mehr oder weniger ausbauchte. Die Drehung des Spiegelchens wurde durch eine feste Skala gemessen, deren Spiegelbild mit einem Fernrohr beobachtet wurde. Um aus diesen Beobachtungen den Druck des eingeschlossenen Gases zu bestimmen, waren vorher die Angaben der Skala sorgfältig mit einem Manometer verglichen, welches den den verschiedenen Theilstrichen der Skala entsprechenden Ueberdruck angab.

Bei der grossen Empfindlichkeit des Neusilberbleches konnte man sehr geringe Ueberdrucke in dem Ballon anwenden; zugleich war es aber nöthig das Blech vor den durch etwaige Aenderungen des Barometerstandes während der etwa $^1/_2$ Stunde in Anspruch nehmenden Versuche zu schützen.

---

1) *Röntgen*, Poggend. Ann. Bd. CXLVIII.

Zu dem Zwecke wurde über die Neusilberplatte und den Spiegel eine Kapsel angebracht, welche luftdicht auf die Wand des Ballons aufgekittet war, und deren Vorderseite, um durch sie den Spiegel beobachten zu können, aus einer Platte von Spiegelglas bestand. Der innere Raum dieser Kapsel war durch eine Röhre mit einem Ballon verbunden, dessen Inhalt ebenfalls nahezu 70 Liter betrug. Der Ballon besass in seinem Halse eingekittet einen Hahn, durch welchen man sein Inneres mit der äussern Luft in Verbindung setzen oder von derselben absperren konnte.

Zur Ausführung der Versuche wurde zunächst der Ballon mit dem betreffenden Gase gefüllt, indem man mehrere Tage das Gas den Ballon durchströmen liess, um die in demselben vorhandene Luft zu verdrängen. Dem Gase wird ein kleiner Ueberdruck ertheilt, und dann der Apparat eine Zeit lang sich selbst überlassen, damit seine Temperatur genau diejenige der Umgebung wird. Ist das erreicht, so wird rasch das Barometer und der Ueberdruck abgelesen und sofort die Verbindung der die Platte deckenden Kapsel mit der äussern Luft unterbrochen. Darauf wird der Hahn des Ballons einen Moment geöffnet und gleichzeitig im Fernrohr der in Folge dessen eintretende Minimaldruck beobachtet, darauf der Apparat wieder sich selbst überlassen, bis er die Temperatur der Umgebung angenommen hat, bei welcher dann noch der schliessliche Druck gemessen werden muss.

Bei einem Gefässe von der Grösse, wie es Röntgen anwandte, ist die Correction für die schon während des Ausströmens stattfindende Wärmeausgleichung zwar sehr unbedeutend, indess brachte sie Röntgen doch an, indem er ein von F. Kohlrausch[1]) vorgeschlagenes Verfahren benutzte. Dasselbe besteht darin, dass man von dem Momente des Hahnschlusses an die allmähliche Zunahme des Druckes beobachtet und so die Abhängigkeit des Druckes von der Zeit bestimmt. Bezeichnet man die Differenz zwischen dem zur Zeit t nach dem Oeffnen des Hahnes vorhandenen Drucke und dem schliesslich nach voller Ausgleichung der Temperatur vorhandenen Drucke mit y, so ergab die Beobachtung, dass y dargestellt werden kann durch die Gleichung

$$y = Ce^{-at},$$

worin C und a zwei aus den Versuchen zu bestimmende Constanten sind, von denen C nach der Gleichung den Werth von y zur Zeit $t = 0$ bedeutet, und a, von dessen Werth die Schnelligkeit der Druckänderung abhängt, bei einem und demselben Apparate nur für verschiedene Gase verschieden ist. Der Werth von a ist um so grösser, je besser das Gas die Wärme leitet.

Für die Schnelligkeit, mit welcher sich der Druck dann in einem bestimmten Momente ändert, also für die Aenderung von y erhält man dann

$$\frac{dy}{dt} = \frac{Ce^{-a(t+dt)} - Ce^{-at}}{dt},$$

also wenn man das erste Glied auf der rechten Seite in der schon mehrfach angewandten Weise entwickelt:

1) *Fr. Kohlrausch*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVI.

$$Ce^{-a(t+dt)} = Ce^{-at}(1 - adt)$$

$$\frac{dy}{dt} = -aCe^{-at} = -ay.$$

Kennt man nun die Dauer der Hahnöffnung t_1 so kann man hieraus die Schnelligkeit der Druckänderung im Momente des Hahnschlusses

$$\frac{dy}{dt_1} = -aCe^{-at_1} = -ay_1$$

berechnen. Da nun während der Oeffnungsdauer die Temperatur im Ballon allmählich sinkt, nimmt die in gleichen Zeiten dt aus der Wand in das Gas überfliessende Wärmemenge allmählich zu bis zu jenem Werthe, welchen sie in dem Momente des Hahnschlusses besitzt. Das Gesetz dieser Zunahme kennt man zwar nicht, deshalb macht Kohlrausch die einfachste Annahme, dass diese Zunahme der Zeit proportional sei. Dann wird die in der Zeit t_1, während der Hahn geöffnet ist, eintretende Verminderung des Werthes von y, welche dem Wärmezufluss direkt proportional ist,

$$\varDelta y = -\tfrac{1}{2}\frac{dy}{dt_1} \cdot t_1 = -\tfrac{1}{2}\, ay_1 \cdot t_1 \cdot$$

Um diesen Werth von $\varDelta y$ muss dann der Werth von y_1 vergrössert oder der für den Moment des Hahnschlusses beobachtete oder aus der Gleichung berechnete Druck vermindert werden.

Die Correction liess sich bei dên Versuchen von Röntgen nur anbringen bei seinen Beobachtungen mit Luft und mit Kohlensäure; in Luft beeinflusste die Correction die dritte Decimale des gefundenen Werthes von k um etwa anderthalb Einheiten, in Kohlensäure dieselbe Decimale um fast eine Einheit. In Wasserstoff erfolgte die Temperaturausgleichung so schnell, dass sich die Druckänderung nicht in ihrer Abhängigkeit von der Zeit darstellen liess. Man konnte deshalb dort die Correction nicht anbringen, obwohl ihr Werth wegen der schnellen Ausgleichung der Temperatur ein viel grösserer ist. Der für den Wasserstoff von Röntgen erhaltene Werth ist deshalb zu klein.

Zehn Versuche mit Luft lieferten in dieser Weise Röntgen folgende Werthe

$k =$	1,4068	1,4032
	1,4036	1,4050
	1,4073	1,4051
	1,4047	1,4049
	1,4063	1,4064.

Als Mittel aus diesen vortrefflich übereinstimmenden Versuchen ergibt sich für

$$\text{Luft } k = 1{,}4053.$$

Für Kohlensäure ergab sich als Mittel aus ebenfalls 10 vortrefflich übereinstimmenden Versuchen

$$\text{Kohlensäure } k = 1{,}3052;$$

für Wasserstoff ergaben 8 Versuche den, wie vorhin erwähnt wurde, jedenfalls zu kleinen Werth:

Wasserstoff $k = 1{,}3852$.

Man kann noch auf eine ganz andere Weise das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen der Gase erhalten, nämlich aus der Beobachtung der Schallgeschwindigkeit, und der Vergleichung der beobachteten Schallgeschwindigkeit mit der sogenannten theoretischen Geschwindigkeit der Ausbreitung des Schalles. Wie wir nämlich im ersten Bande[1]) sahen, ergibt sich aus der Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung

$$v = C \cdot \sqrt{\frac{e}{d}}$$

für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen

$$v = C \cdot \sqrt{\frac{g \sigma b}{s}},$$

worin b der Barometerstand, s die Dichtigkeit des Gases bei dem vorhandenen Barometerstande und der vorhandenen Temperatur, σ die Dichtigkeit des Quecksilbers und g die Beschleunigung beim freien Falle ist. Um indess die hiernach berechnete Geschwindigkeit mit der beobachteten in Einklang zu bringen, mussten wir noch einen constanten Coefficienten hinzufügen und dem Ausdrucke die Form geben

$$v = \sqrt{\frac{g \,.\, \sigma \,.\, b}{s} \cdot k},$$

worin wir dann als Mittel aus den Versuchen von Masson, Hirn und Weisbach, wie dort angegeben wurde,

$$k = 1{,}40$$

setzten.

Schon damals wiesen wir darauf hin, dass der Grund dieser Nichtübereinstimmung zwischen der einfachen Theorie und der Erfahrung darin liege, dass bei ersterer nicht Rücksicht genommen sei auf die Wärme, welche durch die Compression oder Ausdehnung des Gases entwickelt oder verbraucht werde; durch diese Wärme steigt die Temperatur an den verdichteten Stellen, sinkt sie an den Stellen der Verdünnung, und diese Temperaturänderung hat denselben Erfolg, als ob bei ungeänderter Temperatur die Elasticiät des Gases grösser geworden sei. Dass dieser Coefficient k das Verhältniss zwischen den beiden specifischen Wärmen ist, lässt sich in folgender Weise ableiten[2]).

Wir erhielten im ersten Theile §. 120 für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung den Ausdruck

$$v = C \sqrt{\frac{e}{d}},$$

worin für longitudinale Wellen $C = 1$ war, indem wir die Beschleunigung berechneten, welche ein Punkt in Folge seiner Verschiebung bei der schwin-

---

1) Man sehe im ersten Bande p. 572 und p. 682 ff.

2) Man sehe auch *La Place*, Mécanique céleste. T. V. Ann. de chim. et de phys. T. III. *Poisson*, Ann. de chim. et de phys. T. XXIII. Gilbert, Ann. Bd. LXXVI.

genden Bewegung erhält. Bezeichnen wir die Verschiebung des Punktes aus seiner Gleichgewichtslage gegen die benachbarten Punkte, gemessen nach dem ursprünglichen Abstande mit η, und mit e den Elasticitätscoefficienten der Punktreihe, so war die bei longitudinaler Bewegung den Punkt in die Gleichgewichtslage zurückführende Kraft

$$\psi = - e \cdot \eta,$$

worin indess auf die durch die Temperaturänderung eintretende Vermehrung der Elasticität noch keine Rücksicht genommen ist. Bezeichnen wir nun aber die Vergrösserung der Elasticiät, welche durch Steigerung der Temperatur an den verdichteten Stellen eintritt, mit $\varkappa \cdot e$, so wird die Kraft, welche den Punkt bei einer Verschiebung η in die Gleichgewichtslage zurückführt, in Folge dieser Temperatursteigerung zunehmen um

$$\varkappa \cdot \eta \cdot e.$$

Die Kraft, mit welcher der Punkt in die Gleichgewichtslage bei der Verschiebung η zurückgeführt wird, ist somit

$$\psi = - \eta \cdot e - \varkappa \cdot \eta \cdot e = - e \cdot \eta \, (1 + \varkappa).$$

Die Beschleunigung somit

$$\varphi = - \frac{e}{d} \eta \, (1 + \varkappa),$$

oder wenn wir für e und d die für die Schwingungen der Luft gültigen Grössen einsetzen,

$$\varphi = - \frac{\sigma \, b \, g}{s} \eta \, (1 + \varkappa).$$

Führen wir nun die Rechnungen ganz ebenso durch, wie in dem erwähnten Paragraphen, so erhalten wir für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung den Ausdruck

$$v = C \cdot \sqrt{\frac{e}{d} (1 + \varkappa)}$$

oder speciell für die der Schallwellen in der Luft

$$v = \sqrt{\frac{g \cdot \sigma \cdot b}{s} (1 + \varkappa)}$$

und es handelt sich nur darum, den Coefficienten $\varkappa$ zu bestimmen. Wir gelangen dazu mit Hülfe der Gleichung für die adiabatische Curve. Denn die Ausdehnungen und Compressionen bei den Schallschwingungen erfolgen so rasch, dass eine Ausgleichung der durch dieselben eintretenden Temperaturänderungen mit der Umgebung nicht eintreten kann, dieselben erfolgen also ohne Zufuhr oder Fortnahme von Wärme.

Bezeichnen wir demnach die Spannung der Luft an den verdichteten Stellen mit p, die Dichtigkeit der Luft an denselben mit s_1, während der Barometerstand b und die dem entsprechende Dichtigkeit s ist, so ist nach den im Anfange dieses Paragraphen gegebenen Entwicklungen

$$p = b \left(\frac{s_1}{s}\right)^k,$$

worin, wie wir sahen, k das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen $\frac{c_p}{c}$ ist.

Daraus folgt weiter

$$\frac{p}{s_1} = \frac{b}{s}\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1}$$

$$\frac{p}{s_1} - \frac{b}{s} = \frac{b}{s}\left\{\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1} - 1\right\}.$$

Diese letzte Gleichung gibt uns mit $\sigma \,.\, g$ multiplicirt die Zunahme der Beschleunigung der Lufttheilchen in Folge der Temperaturerhöhung, welche durch die Compression eingetreten ist, wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass die auf der linken Seite der Gleichung stehende Differenz ohne eine solche Temperaturerhöhung einfach gleich Null sein würde, indem dann nach dem Mariotte'schen Gesetze

$$p' = b \cdot \frac{s_1}{s}$$

sein würde. Es ist deshalb

$$\frac{p}{s_1} - \frac{b}{s} = \frac{b}{s} \cdot \eta \,.\, \varkappa,$$

somit

$$\frac{b}{s}\left\{\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1} - 1\right\} = \frac{b}{s} \cdot \eta \,.\, \varkappa$$

oder

$$\varkappa = \frac{\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k-1} - 1}{\eta}.$$

Die Verschiebung η der Lufttheilchen gemessen nach ihrem ursprünglichen Abstande, oder die stattgefundene Compression ist nun gleich dem Quotienten aus der stattgefundenen Volumänderung der Luft dividirt durch das ursprüngliche Volumen. Setzen wir also das ursprüngliche Volumen der Gewichtseinheit Luft gleich v, das Volumen der Gewichtseinheit an den comprimirten Stellen gleich v', so ist

$$\eta = \frac{v - v'}{v}$$

und setzen wir hier $v = \frac{1}{s}$, $v' = \frac{1}{s_1}$, so wird

$$\eta = \frac{s_1 - s}{s_1} = \frac{ds}{s_1}.$$

Setzen wir diesen Werth für η in die Gleichung für $\varkappa$ ein, und multipliciren gleichzeitig im Zähler und Nenner mit $\frac{s_1}{s}$, so wird

$$\varkappa = \frac{\left(\frac{s_1}{s}\right)^{k} - \frac{s_1}{s}}{\frac{ds}{s}},$$

wofür wir auch schreiben können, da $s_1 = s + ds$,

$$k = \frac{\left(1 + \frac{ds}{s}\right)^k - \left(1 + \frac{ds}{s}\right)}{\frac{ds}{s}}.$$

Entwickeln wir die Potenz im Zähler nach dem binomischen Satze, so wird schliesslich

$$\varkappa = \frac{1 + k\frac{ds}{s} + \frac{k \cdot (k-1)}{1 \cdot 2} \cdot \left(\frac{ds}{s}\right)^2 + \cdots - 1 - \frac{ds}{s}}{\frac{ds}{s}}$$

und wenn wir höhere Potenzen des jedenfalls sehr kleinen ds vernachlässigen,

$$\varkappa = k - 1 + \frac{k\,(k-1)}{1 \cdot 2} \cdot \frac{ds}{s}$$

und schliesslich

$$1 + \varkappa = k + \frac{k\,(k-1)}{1 \cdot 2}\frac{ds}{s}.$$

Der in den Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit eingehende Coefficient $1 + \varkappa$ besteht somit aus einem constanten Gliede, welches gleich dem Verhältniss der beiden specifischen Wärmen ist, und einem von der Verdichtung abhängigen Gliede. Es folgt somit, entsprechend den im ersten Bande besprochenen Versuchen von Regnault, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles mit steigender Intensität zunehmen muss, da mit dieser der Werth von ds, oder die Compression an den verdichteten Stellen wächst. Ist die Intensität des Schalles nur gering, so können wir das mit ds behaftete Glied wegen des kleinen Werthes von ds vernachlässigen, und dann wird

$$v = \sqrt{\frac{g \cdot \sigma \cdot b}{s} \cdot k}$$

und weiter

$$k = \frac{v^2 \cdot s}{g \cdot b \cdot \sigma}.$$

In diese Gleichung für k haben wir demnach für v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wenig intensiver Schalle einzusetzen. Wie wir §. 160 des ersten Theiles bemerkten, können wir dafür die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in freier Luft setzen, da wegen der raschen Abnahme der Intensität bei der Ausbreitung dort ds vernachlässigt werden darf. Denn da aus Regnault's Versuchen über die Fortpflanzung in Röhren sich ein Einfluss der Röhrenweite ergab, kann man nicht vollkommen sicher sein, dass selbst bei den weitesten von ihm angewandten Röhren die Geschwindigkeit derjenigen in freier Luft gleich ist. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in freier Luft fanden, wie wir damals sahen, Moll und van Beek die Zahl 332,7 für 0^0 und trockne Luft, die französischen Akademiker 1822 die Zahl 331,2, Bravais und Martin 332,4 und schliesslich Regnault 330,7. Wie wir damals sahen, ist die Regnault'sche Zahl die wahrscheinlich richtigste, und mit dieser wird

$$k = 1{,}3945,$$

während das Mittel aus den drei andern nach einer und derselben Methode erhaltenen Zahlen $v = 332{,}1$ den Werth

$$k = 1{,}4078$$

liefert. Da der Regnault'sche Werth nicht absolut sicher ist, so werden wir ihn richtig würdigen, wenn wir ihm das dreifache Gewicht der übrigen geben, und das Mittel dieser beiden Werthe für k als wahrscheinlichsten Werth einsetzen. Damit wird

$$k = 1{,}4011,$$

während das Mittel aus den Versuchen von Masson, Weisbach, Hirn, Cazin und Röntgen

$$k = 1{,}4040$$

ist. Die beiden Zahlen stimmen so nahe überein, wie es bei der Schwierigkeit der genauen experimentellen Bestimmung des Verhältnisses von k nur möglich ist, sie zeigen zugleich, dass wir berechtigt waren, im ersten Bande $k = 1{,}40$ einzusetzen.

Für andere Gase als Luft geben die p. 689 des ersten Bandes nach den Versuchen von Regnault angegebenen Werthe für die Schallgeschwindigkeit für k folgende Zahlen

Wasserstoff $k =$	1,396
Kohlensäure	1,368
Stickoxydul	1,361
Ammoniak	1,239.

Bei der Schwierigkeit, ausgedehnte Röhrenleitungen mit reinen Gasen zu füllen, sind indess für die Gase die aus den Pfeifentönen abgeleiteten Geschwindigkeiten vorzuziehen. Wir haben im ersten Bande p. 692 die von Dulong so erhaltenen Werthe der Geschwindigkeiten und die aus denselben abgeleiteten Werthe von k zusammengestellt. Folgende Tabelle enthält die Zahlen von Dulong zusammengestellt mit denen, welche Masson nach derselben Methode erhielt, den vorhin schon angegebenen von Cazin und den im vorigen Paragraphen theoretisch berechneten Werthen von k. Die Zahlen von Dulong und Masson sind auf den Werth von $k = 1{,}401$ für Luft umgerechnet. Mit den Orgelpfeifen bestimmt man nämlich direkt das Verhältniss der Schallgeschwindigkeiten in den Gasen und in Luft, und erhält dann, wenn dieses Verhältniss mit V bezeichnet wird, den Werth k' aus der Gleichung

$$k' = k \,.\, V^2 \delta,$$

worin δ die Dichtigkeit des betreffenden Gases, jene der Luft gleich 1 gesetzt, bedeutet. Den Werth k haben Dulong und Masson unter Annahme der Zahl 333^{m} für die Schallgeschwindigkeit in Luft berechnet, welche für k zu dem Werthe 1,415 führt. Damit werden dann auch alle übrigen Zahlen im Verhältniss von 1,415 zu 1,401 zu gross, sie müssen demnach, um mit dem für Luft aus der Geschwindigkeit des Schalles berechneten Werthe für k vergleichbar zu sein, auf denselben, so wie wir ihn gefunden, umgerechnet werden.

Tabelle der Werthe von k.

Namen der Gase	Werthe von k nach			
	Dulong	Masson	Cazin	der Theorie
Atmosphärische Luft	1,401	1,401	1,410	1,409
Sauerstoff	1,398	1,401	1,410	1,402
Stickstoff	—	1,401	1,410	1,420
Wasserstoff	1,390	1,401	1,410	1,413
Kohlensäure	1,322	1,274	1,291	1,257
Kohlenoxyd	1,407	1,409	1,410	1,411
Stickoxydul	1,327 [1]	1,267	1,285	1,250
Stickoxyd	—	1,390	—	1,403
Grubengas	—	1,315	—	1,266
Aethylen	1,225	1,257	1,257	1,125
Schweflige Säure . .	—	1,248	1,262	1,256
Chloräthyl	—	—	—	1,128
Chlorwasserstoff . .	—	1,392	—	1,422
Schwefelwasserstoff .	—	1,258	—	1,312
Ammoniak	—	1,300	1,328	1,300

Von den beobachteten Werthen von k sind nach den vorhin gemachten Bemerkungen die aus den Schallgeschwindigkeiten abgeleiteten jedenfalls die sichersten; dieselben sind im Allgemeinen etwas kleiner als die von Cazin gefundenen, und ebenso im Allgemeinen etwas kleiner als der theoretische Werth von k, mit dem sie indess so nahe übereinstimmen, dass sie eine schöne Bestätigung der Theorie liefern. Der Unterschied der theoretischen Werthe von k und der beobachteten erklärt sich schon dadurch, dass der Werth von A, der Wärmewerth der Arbeitseinheit nicht vollkommen sicher ist. Wir haben nach den Versuchen von Joule für A den Werth $\frac{1}{424}$ eingesetzt, sahen indess, dass auch mehrfach kleinere Werthe dafür sich aus den Versuchen ergaben. Da wir aus den Versuchen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft nun den oben angeführten Werth von k als ziemlich sicher ansehen können, so lässt sich derselbe benutzen, um den Werth von A zu berechnen.

Wir hatten §. 51 allgemein die Gleichung

$$c_p - c = A \,.\, R,$$

somit

$$\frac{c_p - c}{R} = A\,;$$

1) In der Originalabhandlung von Dulong (Annales de chim. et de phys. T. XLI und Poggend. Ann. Bd. XVI) ist diese Zahl für Stickoxyd angegeben, und darnach ist Bd. I p. 692 in der betreffenden Tabelle ebenfalls dieser Werth als für Stickoxyd erhalten bezeichnet. Herr stud. Prytz in Kopenhagen hat mich indess vor kurzem darauf aufmerksam gemacht, dass dieser Werth für Stickoxydul gelten müsse, wie sich auch schon daraus ergibt, dass Dulong für die Dichtigkeit des Stickoxyds seiner Tabelle 1,527 angibt, eine Zahl, welche die Dichte des Stickoxyduls gibt, während die Dichte des Stickoxyds 1,039 ist.

setzen wir nun die der atmosphärischen Luft entsprechenden Werthe ein, so wird

$$A = \frac{0,23751 - 0,16952}{29,266} = \frac{1}{430,4}$$

oder in runder Zahl $\frac{1}{A} = 430$, so dass also das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit etwas grösser sein würde, als es sich aus den Versuchen von Joule ergeben hat.

Da der Werth von R für Luft sich mit grosser Sicherheit bestimmen lässt, und ebenso auch bei dem Verfahren von Regnault der gefundene Werth von c_p das grösste Zutrauen verdient, so wird man in Berücksichtigung der sehr grossen Schwierigkeit, die es hat, bei direkter Bestimmung des Arbeitsäquivalents der Wärmeeinheit alle Correctionen mit Sicherheit anzubringen, den so berechneten Werth von A als der Wahrheit am nächsten kommend ansehen müssen. Wir werden deshalb bei numerischen Rechnungen von jetzt ab das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit $\frac{1}{A} = 430$ setzen.

§. 53.

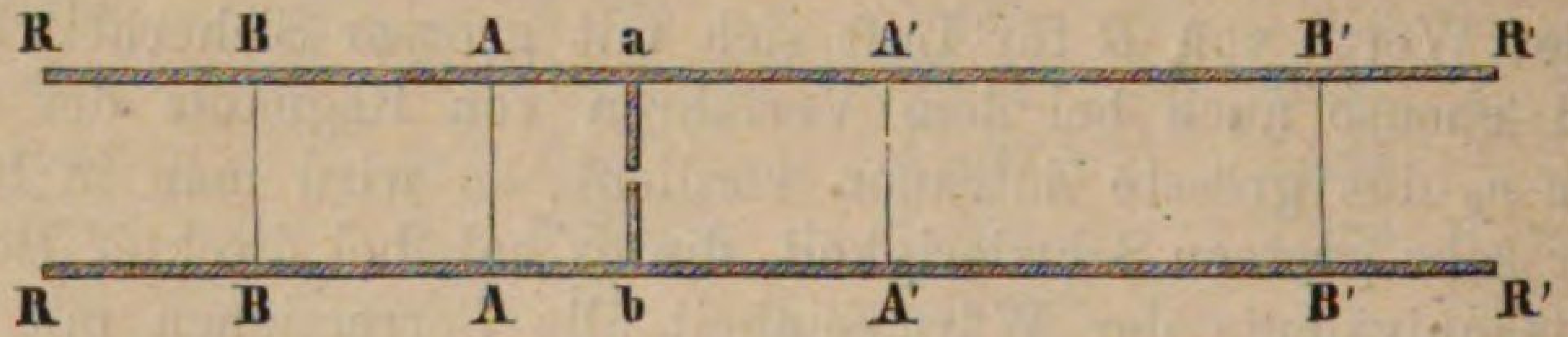
Innere Arbeit bei den Gasen. Die Abweichungen der Werthe k, wie sie die Theorie gibt, von den experimentellen Resultaten liegen zum Theil darin, dass die Gase unseren Voraussetzungen nicht strenge entsprechen, sie folgen eben nicht strenge dem Mariotte'schem Gesetze, und ihre Ausdehnungscoefficienten sind von Druck und Temperatur abhängig und im Allgemeinen grösser als der in der Berechnung von k angenommene. Eben wegen dieser Abweichungen der Gase von dem vollkommenen Gaszustande ist die Grundlage der Berechnung des Verhältnisses der specifischen Wärmen bei constantem Drucke und constantem Volumen und damit der specifischen Wärme für das letztere nicht mehr strenge richtig. Die Theorie setzt nämlich voraus, dass die gesammte zur Vermehrung der Energie verbrauchte Wärme durch die specifische Wärme bei constantem Volumen gegeben sei, dass diejenige bei constantem Drucke nur um den Betrag der zur äussern bei der Ausdehnung geleisteten Arbeit verwandten Wärme grösser sei, somit also, dass bei der Ausdehnung keine innere Arbeit geleistet sei. Diese Annahme gilt eben nicht mehr, sobald die Gase von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abweichen, dann ist zur Ausdehnung, zur Entfernung der Moleküle von einander auch ein gewisser Betrag von Arbeit nöthig, und die Differenz zwischen specifischer Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen wird um diesen Betrag grösser.

Dass in der That eine gewisse innere Arbeit bei der Ausdehnung der Gase geleistet wird, folgt allein schon aus der Beobachtung von Regnault, dass die specifische Wärme der Kohlensäure von der Temperatur abhängig ist, denn diese Verschiedenheit kann nur daher rühren, dass in den verschiedenen Temperaturen der Betrag an innerer Arbeit verschieden ist, wie wir das im §. 55 noch besonders nachweisen werden. Ausserdem ist es

aber auch durch direkte Versuche von Thomson und Joule[1]), sowie von Regnault[2]) nachgewiesen worden, dass die Gase, wenn sie sich auch ohne Leistung äusserer Arbeit ausdehnen, sich abkühlen, und zwar um so mehr, je mehr sie vom Mariotte'schen Gesetze abweichen.

Die Versuche von W. Thomson und Joule waren nach einer von dem Erstern[3]) vorgeschlagenen Methode ausgeführt, deren Princip folgendes ist. Es sei Fig. 81 RR' eine Röhre, welche an einer Stelle ein Diaphragma ab

Fig. 81.



mit einer engen Oeffnung besitze. Das Ende R sei mit einem Reservoir in Verbindung, welches comprimirte Luft enthalte, das Ende R' münde in freier Luft, so dass durch die Röhre ein Luftstrom von R nach R' geht. Es werde gleichzeitig dafür gesorgt, dass in das Reservoir stets so viel Luft eingepumpt wird, als in derselben Zeit durch die enge Oeffnung austritt, so dass ein ganz constanter Luftstrom durch die Röhre geht. Wird nun gleichzeitig die Temperatur der Röhre bis zum Diaphragma ganz constant gehalten, so wird auch während des ganzen Versuches auf beiden Seiten des Diaphragmas ein ganz constanter Druck sein, der vor der Oeffnung in der Röhre R den Werth p auf der andern Seite der Oeffnung in dem Theil R' den beträchtlich kleinern Werth p' habe. Es tritt dann bei dem Durchströmen des Gases von der einen Seite des Diaphragmas eine Expansion des Gases ein, ohne dass dasselbe einen Gewinn oder Verlust von äusserer Arbeit erfährt.

Um das in einfachster Weise zu übersehen[4]), seien A und A' die beiden Querschnitte in der Röhre, der eine A vor der Oeffnung, A' hinter der Oeffnung, innerhalb deren die Drucke sich von p zu p' ändern, so dass vor dem Querschnitt A der Druck constant gleich p, und hinter dem Querschnitt A' der Druck constant p' sei; die Menge des zwischen den Querschnitten befindlichen Gases sei m. Sei ferner das Volumen derselben Gasmenge m in der Röhre R zwischen den Querschnitten AB, in der Röhre R' zwischen den Querschnitten A' und B' enthalten. Die Arbeit, welche nun während der Zeit, in welcher die Masse m durch die Oeffnung strömt, geleistet wird, ist die, dass diese Gasmenge, welche vorher ein Volumen v unter dem Drucke p einnahm, jetzt sich unter dem Drucke p' auf das Volumen v' ausdehnt. Denn betrachten wir die Gasmenge $2m$, welche sich zwischen den Querschnitten B und A' befindet, so geht diese innerhalb der

1) *W. Thomson* und *Joule*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London for 1853 p. 357, for 1854 p. 321, for 1862 p. 579.

2) *Regnault*, Mémoires de l'Academie des sciences de l'Institut de France. T. XXXVII. 2. Theil.

3) *W. Thomson*, Transactions of the royal Society of Edinburgh. Vol. XX. Krönigs Journal Bd. III, p. 371.

4) Man sehe *Verdet*, mechanische Wärmetheorie bearbeitet von Rühlmann. Braunschweig 1873.

Zeit, in welcher die Gasmenge m die Oeffnung passirt, in den Raum AB' über; da die Menge und der Zustand des Gases zwischen A und A' dabei ganz ungeändert bleibt, so ist also die einzige Aenderung, dass die Gasmasse aus dem Raum AB in den Raum $A'B'$ geführt wird, und das ist von dem Momente ab und so lange der Fall, als der Strom ein ganz constanter ist, denn so lange bleibt der Zustand zwischen den Querschnitten A und A' ganz ungeändert, es wird also dort weder Arbeit verloren noch gewonnen oder die bei dem Durchtritt durch die enge Oeffnung stattfindenden Arbeitsleistungen und Wärmewirkungen in Folge der Reibung compensiren sich während des constanten Stromes ganz vollkommen.

Um nun die eben als einzige anerkannte Arbeit zu bestimmen, können wir uns den Querschnitt B sowohl als A' als einen beweglichen Stempel denken. Durch den constanten, vom Reservoir her ausgeübten Druck wird dann der Stempel B unter dem Drucke p um BA fortgeschoben; somit wenn q der Durchschnitt der Röhre, ist die Arbeit

$$p \,.\, q \,.\, BA$$

in die zwischen B und A' vorhandene Gasmasse übertragen. Andererseits wird aber von der zwischen B und A' vorhandenen Gasmasse der Stempel A' um den Weg $A'B'$ vorwärts geschoben, somit von dieser Gasmasse die Arbeit

$$p' \,.\, q \,.\, A'B'$$

geleistet. Die Differenz der beiden Arbeiten, oder

$$p'q \,.\, A'B' - p \,.\, q \,.\, BA$$

ist also die wirklich geleistete äussere Arbeit, also wenn wir mit v das Volumen der Gasmasse unter dem Drucke p, mit v' unter dem Drucke p' bezeichnen,

$$p'v' - pv.$$

Daraus folgt, dass wenn die Gase genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen, gar keine äussere Arbeit, folgen sie dem Gesetze nicht, nur eine jener Abweichung entsprechende Arbeit geleistet wird. Würde bei der Ausdehnung nun keine innere Arbeit geleistet, so würde das Gas in dem Raume $A'B'$ nur eine jener Arbeitsmenge entsprechende Wärmeentziehung erfahren, wird dagegen innere Arbeit geleistet, so muss bei der Ausdehnung eine grössere Wärmemenge verbraucht werden, es muss also dem Gase eine grössere Wärmemenge zugeführt werden, um seine Temperatur constant zu erhalten, oder es muss ohne Wärmezufuhr das Gas sich stärker abkühlen. Nennen wir die bei der Ausdehnung geleistete innere Arbeit ΔJ, so ist die gesammte Arbeit dann

$$\Delta J + p'v' - pv$$

und deren Wärmewerth

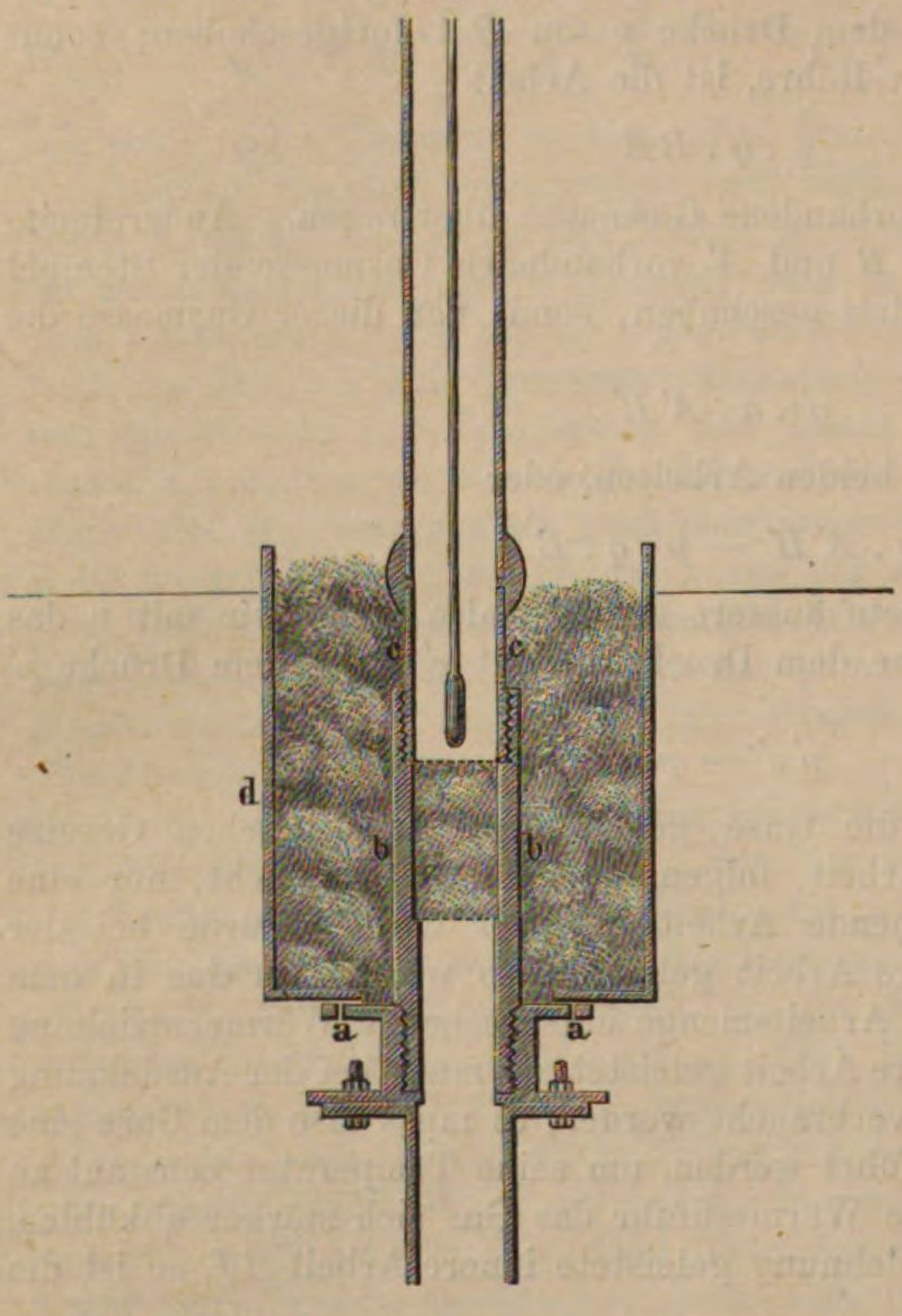
$$w = A\,(\Delta J + p'v' - pv).$$

Wird dem Gase keine Wärme zugeführt, so muss seine Temperatur dieser Wärmeentziehung entsprechend sinken. Da nun die der Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz entsprechende äussere Arbeit nur äusserst klein ist, so folgt, dass wenn bei einem nach der Thomson'schen Methode aus enger Oeffnung ausfliessenden Gase eine merkliche Abkühlung stattfindet, dass

dann bei der Ausdehnung des Gases eine Leistung innerer Arbeit stattfindet.

Die Versuche von Thomson und Joule waren ganz der dargelegten Methode entsprechend. Mit Hülfe einer Dampfmaschine wurde durch ein etwa 23 Meter langes, 5 Ctm. weites Rohr, welches in Form zweier Schlangenrohre in grossen Gefässen mit Wasser lag, und an dessen einem Ende sich die Ausströmungsöffnung befand, ein ganz constanter Luftstrom getrieben. Als Oeffnung, durch welche der Luftstrom sich ausbreitete, wurde indess nicht eine einfache Durchbohrung in einer Platte genommen, da sich dort störende Bewegungen in der austretenden Luft zeigten, sondern eine etwas complicirtere Vorrichtung, welche Fig. 82 zeigt. Auf das Ende der Röhre war ein innen mit einem Schraubengewinde versehenes Messingstück *aa* luftdicht aufgesetzt, und in dieses ein Hohlcylinder *bb* von Buxbaumholz eingeschraubt. Auf zwei im Innern des Holzcylinders vorhandenen Rändern liegen zwei vielfach durchbohrte Messingscheiben, deren obere durch den Holzcylinder *c*, welcher in den Cylinder *bb* eingeschraubt wurde, festgehalten war. Der Zwischenraum zwischen den durchbohrten Platten ist ungefähr 7 Ctm. hoch und hat einen Durchmesser von etwa 4 Ctm.; er wird gefüllt mit Watte oder gezupfter Seide, welche je nach der eingefüllten Menge mehr oder weniger zusammengepresst wird, und setzt so, je nachdem, dem durchtretenden Luftstrome einen geringern oder grössern Widerstand entgegen. Je nach der Grösse dieses Widerstandes lässt sich, während das an den Buxbaumcylinder *c* angesetzte Glasrohr in die freie Luft mündet, unterhalb der Platten in der Röhre ein mehr oder weniger grosser constanter Druck herstellen, die Ausdehnung des Gases also von verschieden hohen Drucken p zu dem Drucke p' der Atmosphäre beobachten. Um die Buxbaumröhre vor der Berührung mit dem Wasser zu schützen, war dieselbe mit einem aus Zinn gefertigten Gefässe *d* umgeben, welches zur Verminderung der Wärmeleitung mit Watte angefüllt war.

Fig. 82.



Der Druck p des Gases vor dem Diaphragma wurde durch ein unmit-

telbar unter demselben an das Rohr angesetztes Manometer gemessen, der Druck p' des Gases nach dem Durchtritte durch das Diaphragma war, wenn das Rohr frei in die Luft mündete, gleich dem augenblicklichen Barometerstande; wurde das Gas, wie bei einigen Versuchen, um die Menge des in der Zeiteinheit durchtretenden Gases zu messen, erst durch einen Gasmesser geführt, so wurde der Druck p' ebenfalls durch ein an demselben angebrachtes Manometer gemessen.

Die Temperatur der Luft vor dem Durchtritt durch das Diaphragma war gleich der Temperatur des Wassers, welches die 23 Meter lange Röhre, durch welche die Luft hindurchging, umspülte. Die Temperatur der Luft nach dem Durchtritt durch das Diaphragma wurde durch das in die Ausströmungsröhre eingesetzte Thermometer Fig. 82 gemessen. Da der Luftstrom ein ganz constanter ist, somit dieselbe stets erneuert wird, und da ausserdem die Röhre von schlechten Wärmeleitern umgeben ist, so kann die an dem Thermometer langsam vorbeiströmende Luft keine Wärme von aussen aufnehmen, das Thermometer gibt deshalb ohne weiteres die Temperatur der Luft nach dem Durchtritt durch das Diaphragma an.

Die Beobachtungen wurden erst begonnen, wenn die von der Dampfmaschine getriebene Pumpe mehr als zwei Stunden in Thätigkeit war und das vor dem Diaphragma angebrachte Manometer einen festen Stand angenommen hatte. Erst dann zeigte das in dem austretenden Luftstrom vorhandene Thermometer gegenüber dem im Wasser befindlichen eine constante Differenz.

Die Versuche wurden angestellt mit Luft und mit Kohlensäure, und sie ergaben, dass stets mit der Ausdehnung der Gase eine merkliche Temperaturerniedrigung eintrat, welche mit der Differenz der Drucke $p - p'$ zunahm, und welche für die verschiedenen Gase einen verschiedenen Werth besass, sie war um so grösser, je mehr die Gase vom Mariotte'schen Gesetze abweichen.

Folgende Tabelle enthält die von Thomson und Joule für nicht ganz vollständig getrocknete Luft erhaltenen Werthe der Abkühlung:

Druck in Atmosphären		Temperatur		Abkühlung δ
vor der Oeffnung p	hinter der Oeffnung p'	des Bades	der ausströmenden Luft	
1,4338	1	17^0,006	16,898	0,108
1,5597	1	20,125	19,979	0,146
2,4691	1	17,744	17,390	0,354
2,2671	1	18,975	18,610	0,365
3,7321	1	17,809	17,102	0,707
5,3572	1	15,483	14,373	1,110
5,6167	1,5619	12,734	11,701	1,033.

Dass in der That die durch die ohne äussere Arbeitsleistung stattfindende Ausdehnung eintretende Abkühlung der Druckdifferenz vor und nach der Ausdehnung proportional ist, erkennt man sofort, wenn man die Quotienten

$$\gamma = \frac{\delta}{p - p'},$$

bildet. Dieselben werden der Reihenfolge der Tabelle nach

0,249; 0,260; 0,241; 0,288; 0,259; 0,254; 0,254;

wie man sieht, weichen dieselben nur wenig von einander ab, so dass wir als Mittel dieser Beobachtungen erhalten

$$\delta = 0{,}258\,(p - p').$$

Wenn also eine Luftmasse ohne Leistung äusserer Arbeit, respective unter Leistung der geringen der Abweichung der Luft vom Mariotte'schen Gesetz entsprechenden äussern Arbeit sich ausdehnt, so dass die Ausdehnung der Druckverminderung um eine Atmosphäre entspricht, so kühlt sich dieselbe um $0^0{,}258$ ab. Messen wir den Druck, wie es in der Wärmelehre stets geschieht, durch Kilogramm auf den Quadratmeter, so wird

$$\delta = \frac{0{,}258}{10333}\,(p - p')$$

$$\delta = 0{,}00002506\,(p - p').$$

Dehnt sich also eine Luftmasse soweit aus, dass die Volumzunahme der Druckabnahme von 1 Kilogramm pro Quadratmeter entspricht, so sinkt ihre Temperatur um $0^0{,}00002506$ C.

Sehr viel stärker war die Abkühlung bei Anwendung von Kohlensäure, und bei dieser liess sich weiter erkennen, dass dieselbe wesentlich von der Temperatur des angewandten Gases abhängig war, eine Abhängigkeit, welche später dann auch für Luft sich ergab. Die für Luft und Kohlensäure mit Berücksichtigung der Temperatur erhaltenen Abkühlungen bei einer der Druckabnahme einer Atmosphäre entsprechenden Ausdehnung sind folgende[1]):

	Abkühlung von	
Temperatur	Luft	Kohlensäure
0^0	0,276	1,391
7,1	0,263	1,309
35,6	—	1,020
39,5	0,224	—
54,0	—	0,883
92,8	0,152	—
93,5	—	0,645
97,5	—	0,640

Diese Abkühlungen sind dem Quadrate der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, sie lassen sich darstellen

$$\text{für Luft } \gamma = 0{,}276 \left(\frac{273}{T}\right)^2$$

$$\text{für Kohlensäure } \gamma = 1{,}391 \left(\frac{273}{T}\right)^2.$$

1) *W. Thomson* und *Joule*, Philos. Transactions of the Royal Society of London for 1862.

Für die Temperatur 0^0 ergibt sich somit, wenn wir den Druck in Kilogrammen für den Quadratmeter ausdrücken:

für Luft . . . . . . $\delta = 0{,}0000267\,(p - p')$

„ Kohlensäure . . $\delta = 0{,}0001346\,(p - p')$.

Für Wasserstoff erhielten die Experimentatoren als Abkühlung ungefähr ein Dreizehntel jener für Luft.

Die bei einer solchen Ausdehnung verbrauchte Wärmemenge ist gleich der Wärmemenge, welche dem ausgedehnten Gas wieder zugeführt werden muss, um es bei constantem Druck p' wieder auf die frühere Temperatur zu bringen, also demselben die Temperaturerhöhung δ zu ertheilen. Nehmen wir an, die Gewichtseinheit Gas hätte sich von p zu p' ausgedehnt, so wird

$$w = c_p \delta$$

wenn c_p die specifische Wärme bei constantem Drucke ist. Somit wird

für Luft . . . . $w = 0{,}23751 \,.\, 0{,}0000267\,(p - p')$

„ Kohlensäure $w = 0{,}21627 \,.\, 0{,}0001346\,(p - p')$.

Und damit wird die bei dieser Ausdehnung von der Gewichtseinheit des Gases geleistete innere Arbeit

$$\varDelta J = \frac{1}{A}\, c_p \delta - (p'v' - p\,v).$$

Für Luft wird der Werth

$$\varDelta J = 0{,}00271\,(p - p') - (p'v' - p\,v),$$

für Kohlensäure

$$\varDelta J = 0{,}01251\,(p - p') - (p'v' - p\,v).$$

Dehnt sich ein Gas auf umkehrbarem Wege von dem Volumen v, welches dem Drucke p entspricht, zu dem Volumen v', welches dem Drucke p' entspricht, aus, und setzen wir voraus, dass durch Wärmezufuhr die Temperatur constant gehalten würde, so ist, wie wir schon öfter sahen, die dabei geleistete äussere Arbeit

$$L = \int_v^{v'} p\,dv.$$

Für das Verhältniss der innern zur äussern Arbeit ergibt sich somit für Luft

$$\frac{\varDelta J}{L} = \frac{0{,}00271\,(p - p') - (p'v' - p\,v)}{\int_v^{v'} p\,dv}.$$

Um dieses Verhältniss zu berechnen, müssen wir strenge genommen die Abweichungen der Gase vom Mariotteschen Gesetze beachten, für welche wir im ersten Band p. 373 die erforderlichen Gleichungen angeführt haben. Es genügt indess, um ein Bild von der Grösse dieses Verhältnisses zu erhalten, für die äussere Arbeit anzunehmen, dass die Gase dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Dann wird im Zähler

$$p'v' - pv = 0,$$

und der Nenner wird, da wir aus der Gleichung

$$pv = p'v'$$

erhalten

$$p = p'v'\frac{1}{v},$$

$$L = p'v'\int\limits_{v}^{v'}\frac{dv}{v} = p'v'\log\frac{v'}{v},$$

worin natürliche Logarithmen zu nehmen sind, oder auch, da dann

$$\frac{v'}{v} = \frac{p}{p'},$$

$$L = p'v'\log\frac{p}{p'},$$

somit für Luft

$$\frac{\varDelta J}{L} = \frac{0{,}00271\,(p - p')}{p'v'\log\frac{p}{p'}}.$$

Es ergibt sich somit, dass das Verhältniss der zu leistenden innern zur äussern Arbeit abhängig ist von der Grösse der Drucke, dass die innere Arbeit bei gleichbleibender Differenz $p - p'$ ein um so grösserer Bruchtheil der gesammten bei der Ausdehnung geleisteten Arbeit ist, je grösser der Anfangsdruck p ist und dass bei gleichbleibendem p' die innere Arbeit mit wachsender Differenz $p - p'$ rascher wächst als die äussere Arbeit. So ergibt sich z. B. für das Verhältniss der innern zur äussern Arbeit, wenn wir für p nach einander 2, 3, 4 Atmosphären einsetzen und p' gleich einer Atmosphäre voraussetzen, für $p = 2$ Atm.

$$\frac{\varDelta J}{L} = \frac{0{,}00271}{v'\,.\log 2} = \frac{0{,}00271}{0{,}773\,.\,0{,}69315} = 0{,}00505,$$

für $p = 3$ Atm. wird das Verhältniss 0,00638, für $p = 4$ Atm. wird es 0,00758.

Die für Kohlensäure sich ergebenden Werthe sind etwa 4 mal grösser, wie sich aus dem für diese berechneten Coefficienten von $\varDelta J$ ergibt. Beachtet man in den Rechnungen die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetz, so werden die Verhältnisse etwas kleiner.

Aus diesen Versuchen von Thomson und Joule ergibt sich also mit Sicherheit, dass bei der Ausdehnung eines Gases nicht nur äussere, sondern auch innere Arbeit geleistet wird. Es ergibt sich daraus, dass die unter der Voraussetzung, dass bei der Ausdehnung nur äussere Arbeit geleistet wird, berechneten Verhältnisse der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen zu klein sein müssen, wie es auch im Allgemeinen die im vorigen Paragraphen besprochenen Resultate zeigen.

Da bei der Ausdehnung der Gase innere Arbeit geleistet wird, so muss bei der Zusammendrückung der Gase Arbeit gewonnen werden und als Wärme auftreten. Es folgt daraus, dass bei der Zusammendrückung des Gases eine grössere Wärmemenge frei wird, als der äussern Arbeit allein entspricht, wie bei der Ausdehnung eine grössere Wärmemenge verbraucht wird. Es muss deshalb der aus der Compression oder Ausdehnung der

Gase abgeleitete Wärmewerth der Arbeitseinheit zu gross, oder der Arbeitswerth der Wärmeeinheit zu klein gefunden werden, wenn man das Verhältniss nur unter Berücksichtigung der aufgewandten oder geleisteten äussern Arbeit berechnet. Die Differenz zwischen dem so gefundenen und dem wahren Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes muss um so grösser sein, je stärker die Compressionen oder Ausdehnungen sind. Deshalb muss der aus der Schallgeschwindigkeit berechnete Werth, da dort nur verschwindend kleine Dichtigkeitsänderungen vorkommen, der Wahrheit am nächsten kommen, er kann, wie eine genauere Rechnung zeigt, in Folge der innern Arbeit nicht um 0,2 Procent unrichtig sein.

Dass in der That die aus der Zusammendrückung und Ausdehnung der Gase unter lediglicher Berücksichtigung der äussern Arbeit abgeleiteten Werthe des Arbeitsäquivalents der Wärmeeinheit zu klein werden, das zeigen die ausgedehnten schon vorhin erwähnten Versuche Regnaults, der in Calorimetern direkt die Wärmemenge bestimmte, welche bei der Zusammendrückung der Gase erzeugt oder bei der Ausdehnung verbraucht wird. Eine Verwerthung der Regnault'schen Versuche zur Berechnung des Betrages der innern Arbeit würde uns hier zu weit führen.

§. 54.

Specifische Wärme fester und flüssiger Körper. Die specifische Wärme der festen und flüssigen Körper ist, wie sich das schon nach dem von Regnault für die Kohlensäure erhaltenen Resultate erwarten lässt, nach den Versuchen von Duloug und Petit, Regnault und andern keine constante Grösse, sie ändert sich mit der Dichtigkeit des Körpers, mit seiner Temperatur und mit seinem Aggregatzustande; überdies besitzen diejenigen Substanzen, welche in allotropen Modificationen vorkommen, in dieser häufig ebenfalls eine verschiedene specifische Wärme.

Mit zunehmender Dichtigkeit eines Körpers nimmt im Allgemeinen die specifische Wärme desselben ab, wie sich aus folgenden Versuchen von Regnault über die specifische Wärme von hartem und weichem Stahl, hartem und weichem Paukenmetall, harten oder spröden und gekühlten Glasthränen ergibt[1]). Die Versuche waren unter übrigens gleichen Umständen nach der Mischungsmethode angestellt, indem jedesmal der zu untersuchende Körper auf circa 98^0 erwärmt und in Wasser von 15^0—20^0 abgekühlt wurde.

Die von Regnault erhaltenen Zahlen sind folgende:

Substanz	Dichtigkeit	Specifische Wärme
Weicher Stahl	7,8609	0,1165
Harter Stahl	7,7982	0,1175
Hartes Paukenmetall	8,5797	0,0858
Weiches Paukenmetall	8,6438	0,0862
Sprödes Glas	—	0,1923
Gekühltes Glas	—	0,1937.

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. IX. Poggend. Ann. Bd. LXII.

Die Glasthränen waren von Bouteillenglas gemacht, indem man Tropfen desselben in kaltes Wasser fallen liess; ein Theil derselben wurde auf zwei Stunden in einen Glaskühlofen gebracht, wo sie ihre Härte ganz verloren hatten.

Aehnliche Versuche hat Regnault mit Kupfer angestellt[1]); die Dichtigkeit desselben nimmt beim Harthämmern bedeutend zu; dem entsprechend war die specifische Wärme des hartgehämmerten Kupfers bedeutend kleiner.

Reines schmiedbares Kupfer gab bei zwei Versuchen die specifische Wärme 0,09501 und 0,09455.

Dasselbe Kupfer kalt gehämmert gab 0,09360 und 0,09332. Nachdem dasselbe Kupfer durch Rothglühen wieder erweicht worden war, ergab sich die specifische Wärme zu 0,09493 und 0,09479, also wieder wie früher.

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwar nur klein, aber doch hinlänglich gross, um den Satz zu rechtfertigen, dass unter sonst gleichen Umständen die specifische Wärme einer Substanz kleiner wird, wenn sie dichter wird.

Aehnliche, zum Theil auch grössere Verschiedenheiten zeigen sich in den specifischen Wärmen einer Substanz, wenn sie in verschiedenen allotropen Modificationen, oder in verschiedenen molekularen Zuständen vorkommen. Der Phosphor erscheint bekanntlich als gewöhnlicher weisser und als rother Phosphor; in beiden Modificationen ist die specifische Wärme fast gleich, nämlich 0,251.

Der Schwefel ändert seine specifische Wärme sehr merklich in den verschiedenen Zuständen. Der natürliche Schwefel kommt in Rhombenoctaedern krystallisirt vor; wenn man geschmolzenen Schwefel krystallisiren lässt, so krystallisirt er in Prismen; es entsteht der sogenannte prismatische Schwefel. Lässt man die aus der Schmelzung erhaltenen klaren Krystalle liegen, so trüben sich dieselben, und es zeigt sich bekanntlich ein allmähliches Uebergehen in den natürlichen octaedrischen Schwefel. Ganz etwas ähnliches zeigt sich bei der Untersuchung der specifischen Wärmen des Schwefels; der geschmolzene Schwefel hat die grösste specifische Wärme, der natürliche die kleinste; lässt man den geschmolzenen Schwefel liegen, so nimmt auch mit seiner Umbildung die specifische Wärme ab. So fand Regnault[2]) die specifische Wärme des

frisch geschmolzenen Schwefels	gleich	0,1844
zwei Monate nach dem Schmelzen	„	0,1803
zwei Jahre „ „ „	„	0,1764
natürlich krystallisirten Schwefels	„	0,1776.

Die Kohle hat Regnault in 10 verschiedenen Formen untersucht und bei allen eine verschiedene specifische Wärme gefunden. Die von Regnault erhaltenen Zahlen sind folgende:

---

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. LXXIII. Poggend. Ann. Bd. LI.
2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. I. Poggend. Ann. Bd. LIII.

Substanz	Spec. Wärme	Substanz	Spec. Wärme
Thierische Kohle	0,26085	Coake von Anthracit	
Holzkohle	0,24150	aus Philadelphia	0,20100
Coake von Cannelkohle	0,20307	Graphit, natürlicher	0,20187
„ „ Steinkohle	0,20085	„ aus Hochofen	0,19702
„ „ Anthracit aus		„ „ Gasretorten	0,20360
Wales	0,20171	Diamant	0,14687.

Die Kohlen und Coake enthielten nur geringe Mengen Asche; die Versuche sind nach der Mischungsmethode angestellt, indem die Substanzen bis auf circa 98^0 erhitzt werden. Die specifische Wärme des Diamantes fanden De la Rive und Marcet[1]) nach der Erkaltungsmethode sogar noch bedeutend kleiner, nämlich gleich 0,1192.

Gegen die Schlussfolgerung aus den Zahlen Regnault's, dass die specifischen Wärmen allotroper Modificationen derselben Substanz verschieden sein können, hat sich später Kopp[2]) ausgesprochen und die Verschiedenheit der für die verschiedenen Formen derselben Substanz erhaltenen Werthe aus andern Umständen zu erklären gesucht. So glaubt er, dass beim frisch geschmolzenen Schwefel durch das Erhitzen der Uebergang in die octaedrische Form eingeleitet sei, welche von Wärmeentwicklung begleitet ist, und dass ein Theil dieser Wärme im Calorimeter mit aufgenommen sei, dass bei den porösen Formen des Kohlenstoffes die durch Benutzung frei werdende Wärme die specifische Wärme gegenüber der des Diamants zu gross erscheinen lasse.

Ich habe deshalb in Verbindung mit Bettendorf nach dem modificirten Kopp'schen Verfahren, bei welchem der Einfluss der Benetzungswärme fortfällt, die specifische Wärme der verschiedenen Kohlenstoffformen und einiger anderer Körper neu bestimmt, und dieselben Unterschiede wie Regnault gefunden[3]).

Die von mir erhaltenen Zahlen sind folgende:

Graphit aus Gasretorten	0,2019	
Graphit, natürl. aus Ceylon	0,1935	
Graphit aus Hochofen	0,1941	
Diamant	0,1468	
Krystallisirtes Arsen	0,0830	Dichtigkeit = 5,727
Amorphes Arsen	0,0758	„ = 4,710
Krystallisirtes Selen	0,0840	„ = 4,808
Amorphes Selen	0,0953	

1) *Delarive* und *Marcet*, Poggend. Ann. Bd. LII.

2) *Kopp*, Liebig's Annalen. III. Supplementband. 1864.

3) *Bettendorff* und *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIII. Die hier für die Kohle mitgetheilten Zahlen sind 1 Procent kleiner, als sie in der Abhandlung angegeben sind, um die Veränderung der specifischen Wärme des Wassers in Rechnung zu ziehen. Wie die später angeführten Zahlen von Regnault mit der Bemerkung p. 407 zeigt, beträgt dieser Einfluss für meine Versuche mit den Kohlen 1 Procent, für die übrigen Substanzen beträgt er, da von diesen grössere Mengen angewandt wurden, weniger; bei diesen kann deshalb die Correction ausser Acht gelassen werden.

Die specifischen Wärmen sind bestimmt zwischen etwa 68° und 22°, nur für das amorphe Selen war die obere Temperaturgrenze 38°, da dasselbe bei 50° schon merklich zu erweichen begann. Da bei der Erweichung innere Arbeit geleistet wird, die beim Festwerden als Wärme wieder abgegeben wird, so muss die specifische Wärme zu gross werden, sobald man eine Substanz auf eine Temperatur erwärmt, bei der das Erweichen beginnt.

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass in der That die specifischen Wärmen allotroper Modificationen verschieden sein können.

Von grösserer Wichtigkeit als die bisher betrachteten Verschiedenheiten der specifischen Wärmen ist die Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur der untersuchten Substanz. Die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm einer Substanz von 0° auf 1° zu erwärmen, ist eine andere als diejenige, welche denselben Körper von 19° auf 20 oder 99° auf 100 erwärmt. Die Ersten, welche für die festen Körper dieses durch Versuche nachwiesen, waren Dulong und Petit[1]). Dieselben beobachteten nach der Mischungsmethode und verfuhren so, dass sie die zu untersuchenden Körper einmal bis zur Temperatur des siedenden Wassers, dann in heissem Oele bis zu 200° resp. 300° erwärmten und dann jedesmal in Wasser von gewöhnlicher Temperatur abkühlten. Ist p das Gewicht, c die specifische Wärme, T die Temperatur des zu untersuchenden Körpers vor dem Eintauchen, ist ferner M der Wasserwerth des Calorimeters, ϑ seine Temperatur vor, t die Temperatur nach dem Eintauchen, so berechnen wir c aus

$$c = \frac{M\,(t - \vartheta)}{p\,(T - t)}.$$

Ist nun c bei verschiedenen Temperaturen nicht constant, so muss die Gleichung einen andern Werth von c, je nach dem Werthe von T geben. Dulong und Petit schlossen aus ihren Versuchen, dass die specifische Wärme der Körper mit der Temperatur zunehme. Sie erhielten

	Specifische Wärme von		
	0°—100°	0°—200°	0°—300°
Eisen	0,1098	0,1150	0,1218
Kupfer	0,0949	—	0,1013
Zink	0,0927	—	0,1015
Silber	0,0559	—	0,0611
Antimon	0,0507	—	0,0549
Platin	0,0335	—	0,0355
Glas	0,177	—	0,190.

Einige wenige Angaben von Regnault zeigen dasselbe[2]). So gibt er an, dass die specifische Wärme des Bleies zwischen — 77° und + 10° gleich ist 0,03065, während er zwischen + 10 und 100° gefunden hatte 0,03140.

1) *Dulong* und *Petit*, Ann. de chim. et de phys. Tome VII. Schweigger's Journal XXV.

2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. T. LXXIII u. III. Sér. T. XXVI.

Die angeführten Zahlen liefern die mittlern specifischen Wärmen zwischen den Temperaturgrenzen des Versuches; das heisst sie geben die Wärmemenge, welche zwischen diesen Grenzen nothwendig sein würde, um 1 Kilogramm um 1^0 zu erwärmen, vorausgesetzt, dass innerhalb der Grenzen die specifische Wärme constant sei. Sie geben uns daher noch keinen Aufschluss darüber, wie die specifische Wärme mit der Temperatur sich ändert. Diese Lücke ist für eine grosse Anzahl fester Körper durch die Versuche von Bède ausgefüllt[1]).

Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche zur Erwärmung eines Kilogramm irgend eines Körpers bis zur Temperatur t^0 von 0^0 an erforderlich ist, mit Q_t, die specifische Wärme bei 0^0, das heisst die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um 1 Kilogramm der zu untersuchenden Substanz von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen, mit k, so wird man die Wärmemenge Q_t, da die specifische Wärme mit der Temperatur zunimmt, darstellen können durch die Gleichung

$$Q_t = kt + at^2 + bt^3,$$

worin a und b zwei für jede Substanz zu bestimmende Constanten sind. Erwärmen wir denselben Körper bis auf die Temperatur t'^0 von 0^0 an, so wird ebenso

$$Q_{t'} = kt' + at'^2 + bt'^3.$$

Subtrahiren wir beide Gleichungen, so wird

$$Q_{t'} - Q_t = k(t' - t) + a(t'^2 - t^2) + b(t'^3 - t^3)$$

und dividiren wir diese Gleichung durch $t' - t$, so wird

$$\frac{Q_{t'} - Q_t}{t' - t} = k + a(t' + t) + b(t'^2 + t't + t^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a).$$

Dieser Ausdruck gibt uns die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um zwischen den Temperaturgrenzen t und t' den Körper um 1^0 zu erwärmen, vorausgesetzt, dass zwischen diesen Grenzen die specifische Wärme constant ist; er liefert uns also die mittlere Wärmecapacität zwischen den Temperaturen t und t', wenn die drei constanten Grössen k, a, b, bekannt sind. Um diese zu erhalten, bedarf es nun dreier Beobachtungen der mittlern Wärmecapacität zwischen drei Temperaturgrenzen. Diese liefern uns drei Gleichungen, aus denen wir dann die drei zu bestimmenden Grössen erhalten. So bestimmte Bède die mittlern Wärmecapacitäten

für	zwischen den Temperaturen					
Eisen	15^0-100^0	zu 0,11230;	16^0-142^0	zu 0,11533;	20^0-247^0	zu 0,12331
Kupfer	15^0-100^0	„ 0,09331;	16^0-172^0	„ 0,09483;	17^0-247^0	„ 0,09680
Zinn	15^0-100^0	„ 0,05445;	15^0-172^0	„ 0,05753;	16^0-213^0	„ 0,05832
Blei	14^0-108^0	„ 0,03050;	16^0-172^0	„ 0,03170;	——	—
Zink	16^0-101^0	„ 0,09088;	17^0-172^0	„ 0,09385;	17^0-213^0	„ 0,09563.

Wenn man nun nach diesen Beobachtungen die Gleichungen für die mittlern specifischen Wärmen bildet, so findet man, dass stets die Constante $b = 0$ ist, dass dieselbe also die Form erhält

1) *Bède*, Mémoires couronnés etc. de l'Acad. de Bruxelles. T. XXVII.

$$c_{t'-t} = k + a\,(t' + t).$$

So ergibt sich für

Eisen	$k = 0{,}1053$;	$a = 0{,}000071$
Kupfer	0,0910	0,000023
Zinn	0,0500	0,000044
Blei	0,0286	0,000019
Zink	0,0865	0,000044.

Die mittlere specifische Wärme zwischen 0^0 und t'^0 erhalten wir daraus, wenn wir $t = 0$ setzen,

$$c_{t'} = k + at'$$

und die wahre specifische Wärme bei t'^0, das heisst jene Wärmemenge, welche nothwendig ist, um von t'^0 an ein Kilogramm der betreffenden Substanz um 1^0 zu erwärmen, wenn wir $t = t'$ setzen, also

$$k_{t'} = k + 2\,at',$$

wenn wir mit $k_{t'}$ die specifische Wärme bei t'^0 bezeichnen. Daraus erhalten wir z. B. für Eisen, für die mittlern und wahren specifischen Wärmen folgende Werthe.

Temperatur	c_t	k_t	Temperatur	c_t	k_t
0^0	0,1053	0,1053	200^0	0,1195	0,1337
50^0	0,1088	0,1124	250^0	0,1230	0,1407
100^0	0,1124	0,1195	300^0	0,1266	0,1479
150^0	0,1159	0,1275.			

Aehnliche Resultate erhielt Byström für eine Anzahl Metalle, welche er nach der Mischungsmethode bis zu der Temperatur von 300^0 untersuchte[1]). Folgende Tabelle enthält die von Byström gefundenen Zahlen.

Temperatur	Specifische Wärme von				
	Roheisen	Gussstahl	Reinem Eisen	Silber	Platin
0^0 C.	0,12768	0,11782	0,111641	0,05698	0,032386
50	0,12830	0,11850	0,112369	0,05715	0,032480
100	0,12954	0,11986	0,113795	0,05749	0,032668
150	0,13140	0,12190	0,115949	0,05800	0,032950
200	0,13388	0,12462	0,118821	0,05868	0,033326
250	0,13698	0,12802	0,122411	0,05953	0,033796
300	0,14070	0,13216	0,126719	0,06055	0,034750

Eine sehr starke Veränderlichkeit zeigt nach neuern Versuchen von F. Weber[2]) der Diamant und wahrscheinlich auch der Graphit. Weber

1) *Byström*, Öfversigt af Stockholm Vehenskaps-Akademiens Förhandlingar 1860. Berliner Berichte über die Fortschritte der Physik für 1860. Obige Tabelle ist den Berliner Berichten entnommen.

2) *H. F. Weber*, Poggend. Ann. Bd. CXLVII.

verwandte zu seinen Versuchen das Bunsen'sche Eiscalorimeter, und erwärmte bei seinen Versuchen 1,081 Gramm Diamant zu verschiedenen Temperaturen zwischen 0^0 und 200^0. Als mittlere specifische Wärme zwischen 0^0 und 100^0 fand Weber für den Diamant die specifische Wärme 0,1437, also einen Werth, der etwa 2% kleiner ist als der von Regnault und von mir gefundene Werth. Für die mittlere specifische Wärme von 0^0 bis t^0 erhielt er dann die Gleichung

$$c_t = 0{,}0947 + 0{,}000497\,t - 0{,}00000012\,t^2;$$

für die wahre specifische Wärme, welche sich aus Gleichung (a) ergibt, wenn wir $t = t'$ setzen, also

$$k_t = k + 2\,a\,t + 3\,b\,t^2$$

erhalten wir demnach

$$k_t = 0{,}0947 + 0{,}000994\,t - 0{,}00000036\,t^2.$$

Darnach wird z. B.

für	0^0	k_t = 0,0947	c_t = 0,0947
„	50^0	0,1435	0,1159
„	100^0	0,1905	0,1432
„	200^0	0,2791	0,1883.

Die wahre specifische Wärme würde also bei einer Erwärmung bis zu 200^0 bis zu dem dreifachen Werthe wachsen, und der von De la Rive und Marcet gefundene Werth 0,1192 wäre deshalb so klein, weil bei diesen Versuchen als obere Temperaturgrenze 14^0 angewandt ist.

Ebenso wie bei den festen Körpern wächst die specifische Wärme mit steigender Temperatur auch bei den Flüssigkeiten. Dass, den frühern Ansichten entgegen, eine Zunahme der specifischen Wärme beim Wasser stattfinde, wurde zuerst von Neumann nachgewiesen, er erhielt für die specifische Wärme des siedenden Wassers, jene bei mittlern Temperaturen (20^0) gleich 1 gesetzt, 1,0127[1]).

Am ausgedehntesten ist diese Frage von Regnault untersucht worden. Nach der Erkaltungsmethode zeigte er für eine Reihe von Flüssigkeiten, dass schon eine geringe Aenderung der Temperatur eine merkliche Aenderung der specifischen Wärme zur Folge habe. So fand er z. B. unter andern[2])

Substanzen	Specifische Wärmen 20^0—15^0	15^0—10^0	10^0—5^0
Quecksilber	0,0290	0,0283	0,0282
Citronenöl	0,4501	0,4424	0,4489
Schwefelkohlenstoff	0,2206	0,2183	0,2179
Alkohol	0,6148	0,6017	0,5987
Holzgeist	0,6009	0,5868	0,5901.

1) *Neumann*, Poggend. Ann. Bd. XXIII.

2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. IX.. Poggend. Ann. Bd. LXII.

Eine sehr genaue Versuchsreihe über die Veränderung der specifischen Wärmen mit der Temperatur hat Regnault für Wasser angestellt[1]). Er stellte zu dem Ende neben einen Wasserkessel ein grosses Calorimeter, dessen Wassermenge auf das genaueste bestimmt war. In das Calorimeter führte er, nahe dem Boden, aus dem Wasserkessel eine Röhre, welche mit einem Hahn verschlossen werden konnte. Das Ende dieser Röhre im Calorimeter besass eine grosse Anzahl kleiner Löcher nach Art einer Giesskanne. Wurde der Hahn der Röhre geöffnet, so strömte das erhitzte Wasser in Folge des Dampfdruckes im Kessel in einer Menge feiner Strahlen in das Wasser des Calorimeters; eine Rührvorrichtung bewirkte, dass das warme und kalte Wasser sich rasch mischten, und ein fein gearbeiteter Wasserstandszeiger gab die Menge des aus dem Dampfkessel zugeströmten Wassers an. Die Temperaturbestimmungen und Correctionen wurden wie bei den früher erwähnten Versuchen nach der Mischungsmethode gemacht. Die Versuche erstreckten sich bis zu 190°. Aus denselben folgerte Regnault, dass sich die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen t^0 und t'^0 darstellen lasse durch

$$c_{t'-t} = 1 + a\,(t' + t) + b\,(t'^2 + tt' + t^2),$$

worin also die specifische Wärme bei 0° gleich 1 gesetzt wird. Seine Versuche lieferten nun

$$c_{100-0} = 1{,}005;\ c_{200-0} = 1{,}016,$$

daraus

$$c_{t'-t} = 1 + 0{,}00002\,(t' + t) + 0{,}0000003\,(t'^2 + tt' + t^2).$$

Für die mittlere specifische Wärme von 0 — t' ergibt sich daraus

$$c_{t'} = 1 + 0{,}00002\,t' + 0{,}0000003\,t'^2;$$

die wahre specifische Wärme bei t'^0, welche wir erhalten, indem wir $t' = t$ setzen, wird dann

$$k_{t'} = 1 + 0{,}00004\,t' + 0{,}0000009\,t'^2.$$

Hiernach erhalten wir für die wahren und mittlern specifischen Wärmen des Wassers

Temperatur	c_t	k_t
0°	1,0000	1,0000
10	1,0002	1,0005
20	1,0005	1,0012
40	1,0013	1,0030
60	1,0023	1,0056
80	1,0035	1,0089
100	1,0050	1,0130
150	1,0097	1,0262
250	1,0160	1,0440.

Die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers ist, wie man sieht, klein, so dass man bei den meisten Versuchen über specifische Wärme, wo

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. des sciences. T. XXI.

das Wasser nur wenige Grade erwärmt wird, dieselbe vernachlässigen darf, und eine ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegende Ungenauigkeit begeht, wenn man innerhalb dieser Temperaturgrenzen die specifische Wärme gleich 1 setzt.

Ueber die Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur sind neuerlichst mehrere Versuche angestellt, veranlasst durch eine Untersuchung von Pfaundler und Platter[1]), aus welchen sich eine weit stärkere Veränderlichkeit der specifischen Wärmen in der Nähe des Dichtigkeits-Maximums, also zwischen 0^0 und 10^0 zu ergeben schien, wie sie nach den Versuchen Regnault's angenommen werden musste. Dieses Resultat bestätigten allerdings die durch diese Untersuchung veranlassten Versuche von Hirn[2]), Jamin und Amaury[3]), sowie die spätern Versuche von Pfaundler und Platter[4]) nicht, sie alle führten aber doch auf eine grössere Veränderlichkeit, wie sie nach Regnault vorhanden sein soll.

Hirn verfuhr bei seinen Versuchen so, dass er einer dem Gewichte nach gegebenen Wassermenge von etwa 0^0 nach und nach in einer Reihe von Versuchen immer dieselbe Wärmemenge zuführte, und die bei jedem Versuche stattfindende Temperaturzunahme beobachtete. Als Wärmequelle benutzte Hirn ein grosses Wasserthermometer mit langem Stiel, der 2 ziemlich weit von einander entfernte Marken besass. Zu jedem Versuche wurde das Thermometer soweit erwärmt, dass das Wasser sich oberhalb der obern Marke befand. Man liess es dann sich abkühlen, und in dem Momente, in dem die Wassersäule im Stiel bis zur obern Marke herabgesunken war, wurde das Thermometer in das Wasser gesenkt, dessen Erwärmung beobachtet werden sollte. Es blieb in derselben, bis die Wassersäule im Stiel des Thermometers bis zur untern Marke herabgesunken war. Es wurde also jedesmal dem äussern Wasser jene Wärmemenge zugeführt, welche erforderlich war, um im Thermometer das Wasser von der untern bis zur obern Marke auszudehnen. Ist die specifische Wärme des Wassers constant, so muss bei jedem Versuche die Temperatur des äussern Wassers um die gleiche Anzahl von Graden steigen, wächst dieselbe, so muss die Temperaturzunahme bei wachsender Temperatur des äussern Wassers abnehmen, Letzteres ist in der That stetig der Fall, so dass sich daraus ein stetiges Wachsen der specifischen Wärme des Wassers ergeben würde. Folgende Tabelle gibt eine der Versuchsreihen von Hirn, unter t_a die jedesmalige Anfangstemperatur, t_e die jedesmalige Endtemperatur und unter Δt die Zunahme der Temperatur bei jedem Versuche.

t_a	t_e	Δ_t	k_t
0^0,500	1,703	1,203	1,000
1,714	2,905	1,195	1,006
2,893	4,089	1,196	1,005
4,080	5,251	1,171	1,027

1) *Pfaundler* und *Platter*, Poggend. Ann. Bd. CXL.
2) *Hirn*, Comptes Rendus Bd. LXX. p. 592 u. p. 831.
3) *Jamin* und *Amaury*, Comptes Rendus Bd. LXX. p. 661.
4) *Pfaundler* und *Platter*, Poggend. Ann. Bd. CXLI.

t_a	t_e	Δt	k_t
5,251	6,415	1,164	1,033
6,361	7,526	1,165	1,032
7,469	8,630	1,161	1,036
8,626	9,771	1,145	1,050
9,750	10,899	1,149	1,047
10,871	12,034	1,163	1,033
12,024	13,156	1,132	1,063
13,124	14,247	1,123	1,071
14,219	15,358	1,139	1,056.

Die letzte Columne der Tabelle gibt die wahren specifischen Wärmen bei den Temperaturen $\frac{1}{2}(t_e + t_a)$, wie sie sich aus diesen Versuchen ergeben würden, wenn man die specifische Wärme des Wassers etwa bei 1^0 gleich 1 setzen würde. Wie man sieht, würden diese Versuche eine Veränderlichkeit der specifischen Wärme geben, welche etwa 50 mal so gross wäre als die von Regnault gefundene.

Bei einem andern Versuche mischte Hirn 5000 Gramm Wasser von $0^0,062$ mit 5000 Gramm von $9^0,862$ und fand als schliessliche Temperatur $5^0,078$. Für das Verhältniss der mittlern specifischen Wärmen zwischen $0^0,062$ und $5^0,078$ und zwischen $5^0,078$ und $9^0,862$ ergibt sich daraus

$$\frac{c}{c_1} = \frac{1}{1,048}$$

ein Verhältniss, welches ebenfalls viel grösser ist, als es sich aus den Versuchen von Regnault ergibt.

Jamin und Amaury benutzten zu ihren Versuchen eine Methode, die wir im nächsten Bande besprechen werden, sie erwärmten das Wasser durch einen constanten galvanischen Strom. Sie schlossen aus ihren zwischen 0^0 und 75^0 ausgedehnten Versuchen, dass die wahre specifische Wärme des Wassers sich darstellen lasse durch

$$k_t = 1 + 0,00110\, t + 0,0000012\, t^2,$$

eine Veränderlichkeit, die allerdings viel kleiner ist als die von Hirn gefundene, welche aber ebenfalls die von Regnault erhaltene weit übertrifft. Es wird danach

$$\begin{aligned} \text{für } 10^0\; k &= 1,011 \\ 50^0\; „ &= 1,053 \\ 100^0\; „ &= 1,122. \end{aligned}$$

Weder mit den Versuchen von Hirn, noch mit denen von Jamin und Amaury stimmen in Betreff der Grösse der Veränderlichkeit die zuletzt erwähnten, mit aller nur möglichen Sorgfalt angestellten Versuche von Pfaundler und Platter überein. Dieselben mischten nahezu gleiche Gewichte Wasser verschiedener Temperaturen zwischen etwa 1^0 und 13^0 und beobachteten die Temperatur der Mischung. Folgende Tabelle enthält die von diesen beiden Experimentatoren erhaltenen Resultate; die erste Columne enthält die Temperatur t des kalten Wassers, die zweite die Temperatur

t_1 des wärmern, die dritte die Temperatur τ der Mischung, die vierte das Verhältniss der specifischen Wärmen c_1 zwischen τ und t_1 zu jener zwischen t und τ. Annähernd kann man dieses Verhältniss auch als jenes der wahren specifischen Wärmen bei den Temperaturen $\frac{1}{2}(t_1 + \tau)$ und $\frac{1}{2}(t + \tau)$ ansehen, welche Temperaturen deshalb in der 5. Columne angegeben sind.

Temperatur			$\frac{c_1}{c}$	$\frac{t_1 + \tau}{2}$	$\frac{t + \tau}{2}$
des kältern Wassers t	des wärmern Wassers t_1	der Mischung τ			
0,96	6,61	3,74	1,01817	5,123	2,35
1,41	6,94	4,18	1,01647	5,56	2,795
3,26	7,335	5,311	1,02579	6,323	4,285
0,36	8,65	4,505	1,01151	6,578	2,433
1,84	9,435	5,67	1,03069	7,553	3,755
1,48	9,595	5,558	1,02303	7,576	3,519
3,995	9,355	6,675	1,01188	8,015	5,335
0,71	10,965	5,825	1,00838	8,395	3,268
5,453	9,554	7,49	0,99912	8,522	6,472
6,275	13,296	9,754	0,99443	11,525	8,015
5,845	13,778	9,744	0,97882	11,761	7,795

Diese Versuche ergeben innerhalb des benutzten Temperaturintervalles keineswegs eine stetige Zunahme wie bei den Versuchen von Jamin und Hirn, sie deuten vielmehr auf ein Minimum der specifischen Wärme in der Nähe von 4^0 und auf ein Maximum zwischen 7^0 und 8^0, bei 12^0 würde darnach die specifische Wärme jene bei 0^0 nicht mehr weit überschreiten. Einen sichern Schluss lassen die Zahlen allerdings noch nicht zu.

Gegenüber diesen Versuchen hält indess Regnault[1]) seine frühern Angaben aufrecht, er bemerkt, dass zwischen $+ 5^0$ und 25^0 die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers ungefähr parallel gehe der Volumänderung einer gegebenen Gewichtsmenge, so dass also dasselbe Volumen Wasser innerhalb dieses Intervalls auch immer dieselbe Wärmemenge zu der gleichen Temperaturerhöhung gebrauche, entsprechend den angeführten Werthen von k_t. Als einen weitern Beleg für diese Angabe bemerkt er, dass er mit einem und demselben Bleistück die specifische Wärme des Bleies bestimmt habe, während das Wasser des Calorimeters nach und nach die Temperaturen 2^0, 3^0. . . . 10^0 gehabt habe. Indem er bei allen diesen Versuchen die specifische Wärme des Wassers gleich 1 gesetzt habe, hätten sich zwischen den Werthen der specifischen Wärme des Bleies keine Unterschiede ergeben, welche mit Sicherheit auf eine andere Ursache als die unvermeidlichen Beobachtungsfehler hindeuteten.

An den von Regnault aus seinen Versuchen abgeleiteten Werthen hat nun kürzlich Bosscha[2]) eine Ausstellung gemacht, und auf Grund der-

1) *Regnault,* Comptes Rendus. T. LXX. p. 664.
2) *Bosscha,* Poggend. Ann. Jubelband.

selben andere Werthe berechnet. Bosscha hebt nämlich hervor, dass Regnault die Temperaturen des Calorimeters mittels Quecksilberthermometer beobachtet habe, deren Gang, wie wir §. 12 sahen, auch zwischen 0^0 und 100^0 merklich von dem der Luftthermometer abweicht. Die von Regnault benutzten Thermometer waren aus Krystallglas von Choisy le Roy verfertigt, welche zwischen 0^0 und 100^0 tiefer stehen als das Luftthermometer, so dass die grösste Differenz bei 50^0 nach Bosscha $0^0,17$ beträgt. Da die Differenz bei 0^0 zwischen beiden Thermometern gleich 0 ist, und von da ab bis zu 50^0 stetig wächst, so folgt, dass zwischen 0^0 und 50^0 eine an einem solchen Thermometer abgelesene Temperaturdifferenz einen zu kleinen Werth hat. Die am Quecksilberthermometer z. B. abgelesene Temperatur 10^0 würde am Luftthermometer bedeuten 10,061, die Temperatur 20^0 dagegen 20,112, die von diesem Thermometer angegebene Temperaturdifferenz 10^0 wäre also in Wirklichkeit 10,051, ein Fehler, der $0,5\%$ des Werthes beträgt. Da nun in den Gleichungen zur Berechnung der specifischen Wärmen die Temperaturdifferenz des Calorimeters im Zähler steht, so würde die mit der Temperaturdifferenz des Quecksilberthermometers berechnete specifische Wärme des Wassers zu klein ausfallen. Bosscha corrigirt deshalb in diesem Sinne die von Regnault angegebenen Werthe, und findet dann, dass die mittlere specifische Wärme nach Regnault's Versuchen sich darstellen lasse durch

$$c_t = 1 + 0{,}00011\, t,$$

somit die wahre

$$k_t = 1 + 0{,}00022\, t.$$

Folgende kleine Tabelle stellt für einige Temperaturen die nach Regnault und Bosscha berechneten Werthe von c und k zusammen.

	c		k	
Temp.	Regnault	Bosscha	Regnault	Bosscha
0^0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
20^0	1,0002	1,0022	1,0005	1,0044
50^0	1,0017	1,0055	1,0042	1,0110
80^0	1,0035	1,0088	1,0089	1,0176
100^0	1,0050	1,0110	1,0130	1,0220
150^0	1,0097	1,0165	1,0262	1,0330
200^0	1,0160	1,0220	1,0440	1,0440.

Bei 200^0 würden also beide Berechnungen der Regnault'schen Versuche für k denselben Werth liefern.

Die von Bosscha an den Werthen von Regnault angebrachte Correction lässt sich aber nicht als berechtigt ansehen, da Regnault ausdrücklich erklärt hat[1]), dass alle seine Temperaturangaben sich auf das Luftthermometer beziehen.

---

1) *Regnault*, Comptes Rendus Bd. LXIX. Regnault gibt dort an, dass die von ihm als Etalonthermometer benutzten Quecksilberthermometer sämmtlich im Wasserbade mit dem Luftthermometer verglichen, und ihre Stände bei den Temperaturen 25^0, 50^0, 75^0 des Luftthermometers genau markirt seien. Die-

Bei der grossen Verschiedenheit der Angaben von Hirn, Jamin, Pfaundler einerseits und Regnault andrerseits, und bei der grossen Wichtigkeit, welche eine genaue Kenntniss der specifischen Wärme des Wassers für uns hat, ist es durchaus wünschenswerth, dass dieselbe neuerdings auf das sorgfältigste untersucht werde. Vorläufig werden wir die Regnault'schen Werthe noch als die wahrscheinlichsten beibehalten.

In ähnlicher Weise wie für das Wasser hat Regnault später auch die specifischen Wärmen einer ziemlichen Anzahl von andern Flüssigkeiten untersucht[1]). Neben dem Calorimeter, welches ein ähnliches Abkühlungsgefäss enthielt, wie für die Versuche über specifische Wärme der Gase, war der Erwärmungsapparat für die Flüssigkeiten aufgestellt, ein in einem Wasserbade hängender Cylinder. Von dem untern Ende des Cylinders führte eine mit einem Hahn verschliessbare Röhrenleitung in das Abkühlungsgefäss des Calorimeters. Das obere Ende des Cylinders war durch eine andere Röhrenleitung mit einem verdichtete Luft enthaltenden Reservoir in Verbindung gesetzt. Wurde der Hahn der das Erwärmungsgefäss mit dem Abkühlungsgefäss verbindenden Röhre geöffnet, so trat fast momentan in Folge des auf der Oberfläche der Flüssigkeit wirkenden Druckes eine gewisse Menge der erhitzten Flüssigkeit in das Abkühlungsgefäss, welche nachher durch Wägung bestimmt werden konnte.

Für alle untersuchten Flüssigkeiten fand Regnault, dass man die specifischen Wärmen von 0^0 bis t^0 darstellen konnte durch eine Gleichung von der Form

$$c_t = A + Bt + Ct^2$$

oder die wahren specifischen Wärmen bei t^0 durch

$$k_t = A + 2Bt + 3Ct^2.$$

Die von Regnault gefundenen Zahlen sind folgende:

Namen der Flüssigkeiten	A	B	C
Alkohol	0,54754	0,0011218	0,000002206
Terpentinöl	0,41058	0,0006193	— 0,000001327
Schwefelkohlenstoff . . .	0,23523	0,0000815	0
Aethyläther	0,52901	0,0002958	0

jenigen Thermometer, die unter einander und vom Luftthermometer am wenigsten differirten, wurden dann als Etalons genommen und der Werth ihrer Skala genau nach dem Luftthermometer bestimmt.

Die Thermometer für die Calorimeter wurden dann sorgfältig mit den Etalonthermometern verglichen und so der Werth jedes Grades genau nach dem Werthe der hunderttheiligen Skala des Luftthermometers bestimmt. Diese Vergleichung des Standes der feinen Thermometer mit dem der Etalons wurde während ihrer Benutzung jeden Tag wiederholt.

Nach dieser im Jahre 1869 von Regnault nach den ersten Angriffen von Bosscha (bei Besprechung der Ausdehnung des Quecksilbers (man sehe §. 7) gegebenen Erklärung scheint mir die Berechnung einer Correction wie diejenige Bosscha's geradezu einen Zweifel an der Zuverlässigkeit Regnault's einzuschliessen, der absolut unberechtigt ist. Ich habe deshalb die von Bosscha gegebene Correction auch nur besprochen, um ihre Unzulässigkeit hervorzuheben, was mir um so mehr erforderlich schien, da Bosscha trotz und fünf Jahre nach der Erwiderung von Regnault die obige Correction veröffentlicht hat.

1) *Regnault,* Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

Namen der Flüssigkeiten	A	B	C
Chloroform	0,23235	0,0000507	0
Jodäthyl	0,16164	0,0000825	0
Cyanäthyl	0,50856	0,0012682	0
Essigäther	0,52741	0,0005232	0
Chlorkohlenstoff $C\,Cl_4$.	0,19798	0,0000906	0
Petrolen	0,41724	0,0008994	0
Aceton	0,50643	0,0003965	0
Benzin[1])	0,37980	0,0007200	0

Die von Regnault gegebenen Zahlen für die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten gelten bis in die Nähe der jedesmaligen Siedetemperaturen. Für fünf der von Regnault untersuchten Flüssigkeiten hat dann Hirn in der §. 49 beschriebenen Weise die specifischen Wärmen bis zu einer Temperatur von 160° verfolgt[2]). Es zeigt sich ein stetiges und zuweilen ein sehr rasches Steigen der specifischen Wärmen. Hirn stellt die wahren specifischen Wärmen, welche nach der von ihm angewandten Erkaltungsmethode direkt beobachtet werden, durch Gleichungen von folgender Form dar

$$k_t = A + B \,.\, t - Ct^2 + Dt^3.$$

Die von Hirn gegebenen Werthe von A, B, C, D sind folgende:

	A	B	C	D
Alkohol	0,42291912	0,0054814903	0,00003966255	0,00000020246464
Aether	0,56395996	0,0015979463	0,0000080401256	0,000000072516604
Chlorkohlenstoff	0,1902982	0,0006576505	0,0000058192222	0,000000021069753
Schwefelkohlenst.	0,22957866	0,00033234738	0,00000021517814	0,000000001027344
Terpentinöl . . .	0,40048004	0,0018778037	0,000004825459	0,0000000085891667.

Für Alkohol und Aether weichen die Zahlen von Hirn nicht unbeträchtlich von denen Regnault's ab; für Alkohol sind die specifischen Wärmen bei

	nach Hirn	nach Regnault
40°	0,59167637	0,647877
80°	0,71125991	0,769381
120°	0,85941613	
160°	1,11389145	

so dass die specifische Wärme des Alkohols beträchtlich grösser wird als jene des Wassers.

Da die specifische Wärme der festen Körper mit der Temperatur wächst, so ist wohl vorauszusetzen, dass die specifische Wärme sich mit dem Aggregatzustande ändert, dass diejenige einer Substanz im flüssigen Zustande grösser ist als im festen Zustande. Das ergeben auch die Ver-

1) *Schüller*, Poggend. Ann Ergänzungsband V.
2) *Hirn*, Ann. de chim. et de phys. IV. Sér. T. X.

suche Regnault's[1]). Zugleich zeigte er, dass das Wachsen der specifischen Wärme der festen zu jener der flüssigen Substanz nicht ganz plötzlich ist, sondern durch ein rascheres Zunehmen in der Nähe des Schmelzpunktes vorbereitet wird. Es ergibt sich das schon aus den vorhin angegebenen Werthen der specifischen Wärmen des Bleies.

Für Phosphor sind die specifischen Wärmen

von $-77{,}75$ bis $+10$,	-21 bis $+7$,	$+10$ bis 30,	$+45$ bis 50^0 (Phosph.flüss.)
0,1740	0,1788	0,1887	0,2405;

wie man sieht, nimmt die specifische Wärme fast ganz regelmässig zu, ohne beim Uebergang in den flüssigen Zustand eine plötzliche auffallende Zunahme zu zeigen. Dass die specifischen Wärmen der flüssigen Körper im Allgemeinen grösser sind als die der festen, zeigen folgende Angaben:

Substanz	Specifische fest	Wärme. flüssig
Brom	0,08432	0,10513
Quecksilber	0,03136	0,03332
Wasser	0,474 0,504	1,000
Zinn	0,0562	0,0637
Blei[2])	0,0314	0,0402.

Es ergibt sich sonach, dass die specifische Wärme einer Substanz keineswegs constant ist, sondern je nach ihrer Temperatur oder ihrer molekularen Beschaffenheit merklich verschieden sein kann.

§. 55.

Innere und äussere Arbeit fester und flüssiger Körper. Die specifischen Wärmen der festen und flüssigen Körper, wie wir sie im vorigen Paragraphen näher besprochen haben, bedeuten jene Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit eines Körpers zugeführt werden muss, um bei dem constanten äussern Drucke der Atmosphäre seine Temperatur um 1^0 C. zu erhöhen, also jene Wärmemenge, welche die Gesammtheit der Aenderungen, die innere sowohl als die äussere Arbeit bedingt. In ähnlicher Weise wie bei den Gasen können wir nun zunächst auch hier die äussere Arbeit von der gesammten innern, also von der durch die Erwärmung eintretenden Vermehrung der Energie trennen, indem wir nach der Gleichung

$$dQ - Apdv = AdU \;\ldots\; 1)$$

mit Hülfe des bekannten Werthes von A, des Wärmewerthes der Arbeitseinheit, von der gesammten zur Erwärmung erforderlichen Wärmemenge die zur äussern Arbeit verwandte Wärme abziehen. Man erkennt dann leicht, dass bei den festen und flüssigen Körpern wegen der geringen Grösse des

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVI.
2) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI.

Ausdehnungscoefficienten die äussere Arbeit unter den gewöhnlichen Verhältnissen, bei der Ausdehnung unter dem constanten Drucke der Atmosphäre, eine so geringe ist, dass die zu ihrer Leistung verwandte Wärme nur ein verschwindender Bruchtheil der specifischen Wärme ist. Um das nachzuweisen, genügt die Berechnung eines einzelnen Falles; wir wollen das Quecksilber dazu benutzen, dessen specifische Wärme sehr klein ist, während der Ausdehnungscoefficient einen ziemlich beträchtlichen Werth hat, bei welchem also das Verhältniss der äussern Arbeit zur Gesammtwärme ein ziemlich günstiges ist. Wie wir schon mehrfach sahen, erhalten wir aus der Gleichung 1) die Wärmemenge Q, welche eine endliche Aenderung des Körpers bewirkt, durch welche sein Volumen aus v_1 in v und seine Energie aus U_1 in U übergeht, durch Integration, welche bei der vorausgesetzten Constanz des Druckes p die Gleichung liefert, man sehe §. 43,

$$Q - Ap(v - v_1) = A(U - U_1).$$

Nehmen wir nun ein Cubikmeter Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises, und erwärmen das auf 1^0, so ist $v_1 = 1$, $v = 1{,}00018$, somit $v - v_1 = 0{,}00018$. Der Druck auf die Flächeneinheit, das Quadratmeter, ist 10332 Kilogramm, da wir voraussetzen, das Quecksilber stehe unter dem Drucke einer Atmosphäre. Damit wird

$$p \,.\, (v - v_1) = 1{,}8597 \text{ Kilogrammeter},$$

deren Wärmewerth wir durch Multiplication mit $A = \frac{1}{430}$ erhalten gleich 0,0043. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers gleich 13,595 ist, so wiegt das Kubikmeter 13595 Kilogramm, die zur Temperaturerhöhung desselben um 1^0 nöthige Wärmemenge ist demnach, da die specifische Wärme des Quecksilbers 0,03332 ist,

$$Q = 13595 \,.\, 0{,}03332 = 452{,}9854,$$

somit wird

$$Q - Ap(v - v_1) = 452{,}9811 = A(U - U_1),$$

ein Werth, der sich von Q kaum messbar unterscheidet. Um aus diesem Werthe die zur Vermehrung der Energie von 1 Kilogramm Quecksilber nöthige Wärmemenge zu erhalten, haben wir die zuletzt gefundene Zahl durch das Gewicht von 1 Cubikmeter, also durch 13595 zu dividiren. Man erhält dann 0,033319, eine Zahl, welche so wenig von dem beobachteten Werthe der specifischen Wärme abweicht, dass der Unterschied ganz innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegt.

Anders verhält es sich bei den festen und flüssigen Körpern mit der bei der Ausdehnung geleisteten innern Arbeit, wie sich das schon aus der Natur der festen und flüssigen Körper, bei denen die Molekularkräfte die Moleküle in bestimmten Abständen erhalten, ergibt. Jede Veränderung in der Lagerung der Moleküle muss deshalb mit einer Arbeitsleistung verbunden sein. Die Grösse dieser Arbeit lässt sich aus den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie ableiten, indem wir, wie wir es bei den Gasen gethan haben, die specifische Wärme bei constantem Volumen einführen und zu bestimmen suchen. Gehen wir von der allgemeinen Gleichung zwischen der einem Körper zuzuführenden Wärmemenge und der von dieser geleisteten Arbeit

$$dQ = A\,(Xdp + Ydv)$$

aus, und bezeichnen die specifische Wärme bei constant erhaltenem äussern Druck mit c_p, so erhalten wir für diese, da dann $dp = 0$ ist, die Gleichung

$$dQ = c_p\,dt = A\,.\,Y\,dv$$

und daraus zur Bestimmung von Y

$$Y = \frac{c_p}{A} \cdot \left(\frac{dt}{dv}\right)_p.$$

Das Zeichen p rechts unten an dem Quotienten $\frac{dt}{dv}$ soll andeuten, dass die diesen Quotienten bildenden Aenderungen der Temperatur und des Volumens jene sind, welche bei constant erhaltenem äussern Drucke eintreten.

Bezeichnen wir die specifische Wärme bei constantem Volumen mit c, so erhalten wir für die der Gewichtseinheit eines Körpers bei constantem Volumen zur Temperaturerhöhung um dt zuzuführende Wärmemenge die Gleichung, da dann $dv = 0$ ist,

$$cdt = A\,.\,Xdp$$

und daraus

$$X = \frac{c}{A} \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)_v,$$

wo auch hier wieder das Zeichen v unten rechts an dem Quotienten $\frac{dt}{dp}$ andeuten soll, dass derselbe unter Voraussetzung constant gehaltenen Volumens gebildet werden soll.

Mit Hülfe der so bestimmten Werthe von X und Y können wir durch die Gleichungen B und C des §. 45

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \{XdT + Tdv\} \ldots . \text{B)}$$

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dv}\right)} \{YdT - Tdp\} \ldots .. \text{C)}$$

Ausdrücke für c und c_p ableiten, welche die eine der beiden zu berechnen gestattet, wenn die andere gegeben ist.

Die Gleichung B) wird

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \left\{ \frac{c}{A} \left(\frac{dt}{dp}\right)_v dT + Tdv \right\}.$$

Da T die Temperatur von dem absoluten Nullpunkt gerechnet, also gleich $273 + t$ ist, so ist $dT = dt$ und $\frac{dT}{dp} = \frac{dt}{dp}$, somit wird

$$dQ = cdt + \frac{A\,.\,T}{\left(\frac{dt}{dp}\right)_v} dv$$

oder da

$$\frac{1}{\left(\frac{dt}{dp}\right)_v} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v,$$

$$dQ = cdt + A \,.\, T \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot dv \ldots 1).$$

Durch Einsetzen des Werthes von Y in C) erhalten wir in derselben Weise

$$dQ = c_p\, dt - AT \left(\frac{dv}{dt}\right)_p dp \ldots\ldots 2).$$

Die Gleichungen 1) und 2) gelten ganz allgemein, vorausgesetzt nur, dass alle Veränderungen in umkehrbarer Weise erfolgen, das heisst, dass innerer und äusserer Druck bei allen Veränderungen stets einander gleich sind. Wir können deshalb aus Gleichung 1) auch jene Wärmemenge berechnen, welche dem Körper bei constantem äussern Drucke zugeführt werden muss, um seine Temperatur um dt zu erhöhen. Es wird dann

$$c_p\, dt = cdt + AT \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot dv$$

und daraus

$$c_p - c = A \,.\, T \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot \left(\frac{dv}{dt}\right)_p \ldots\ldots 3),$$

worin der letzte Quotient unter Voraussetzung eines constanten p gebildet werden muss, da die vorausgehende Gleichung ausdrücklich unter dieser Voraussetzung aus 1) abgeleitet ist.

Dieselbe Gleichung 3) hätten wir aus 2) erhalten, wenn wir aus dieser cdt berechnet hätten.

Für diejenigen Körper, deren specifische Wärme bei constantem Drucke bekannt ist, bedarf es demnach nur der Kenntniss der beiden Quotienten $\frac{dp}{dt}$ und $\frac{dv}{dt}$, deren ersterer die Zunahme des innern Druckes bedeutet, wenn die Temperatur bei constantem Volumen um 1^0 erhöht wird, während der zweite die Volumvergrösserung ist, wenn die Erwärmung des Körpers bei constantem Drucke geschieht. Würde bei den festen und flüssigen Körpern ebenso wie bei den Gasen die Beziehung zwischen den drei Grössen t, v, p bekannt sein, so dass wir

$$t = f(v, p)$$

oder

$$p = f(v, t)$$

kennten, so würde man unmittelbar jene Quotienten bilden können, da man dann wie §. 43 hätte

$$dt = \left(\frac{dt}{dv}\right)_p dv + \left(\frac{dt}{dp}\right)_v dp \ldots\ldots 4)$$

und

$$dp = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dt + \left(\frac{dp}{dv}\right)_t dv \ldots\ldots 5).$$

Da wir nun diese Functionen nicht kennen, so müssen wir auf indirektem Wege zum Ziele gelangen; wir wissen zunächst, dass, wenn wir

einen Körper bei constantem Drucke p erwärmen, dass er sich dann ausdehnt. Nennen wir den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Körpers von 0^0 bis t^0 α, bezeichnen das Volumen der Gewichtseinheit bei 0^0 mit v_0, bei t^0 mit v, so ist

$$v = v_0 (1 + \alpha t).$$

Erwärmen wir den Körper jetzt um die unendlich kleine Temperatur dt, so geht v in $v + dv$ über, t in $t + dt$, und, da wir wissen, dass der Ausdehnungscoefficient im Allgemeinen sich mit der Temperatur ändert, α in $\alpha + d\alpha$. Damit wird

$$v + dv = v_0 (1 + (\alpha + d\alpha)(t + dt)),$$

somit, da wir $d\alpha \,.\, dt$ vernachlässigen dürfen,

$$dv = v_0 \left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right) dt$$

und weiter

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = v_0 \left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right),$$

wodurch der eine der beiden in Gleichung 3) vorkommenden Quotienten bestimmt ist.

Setzen wir nun in Gleichung 4) $dp = 0$, so erhalten wir für die Temperaturerhöhung dt, welche bei constantem Drucke der Volumvergrösserung dv entspricht,

$$dt = \left(\frac{dt}{dv}\right)_p \cdot dv.$$

Da die Gleichung 5) ganz allgemein gilt, so gilt sie auch für den Fall, dass der Druck p constant, also $dp = 0$ ist, sie wird dann

$$0 = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot dt + \left(\frac{dp}{dv}\right)_t \cdot dv$$

und das hierin als Factor vorkommende dt ist die soeben bestimmte Temperaturzunahme, welche der bei constantem Drucke p stattfindenden Volumzunahme dv entspricht. Setzen wir den Werth von dt in die letzte Gleichung ein, so wird

$$0 = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot \left(\frac{dt}{dv}\right)_p \cdot dv + \left(\frac{dp}{dv}\right)_t \cdot dv$$

oder

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = - \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot \left(\frac{dt}{dv}\right)_p$$

und daraus

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = - \frac{\left(\frac{dp}{dv}\right)_t}{\left(\frac{dt}{dv}\right)_p}$$

und schliesslich, da

$$\frac{1}{\left(\frac{dt}{dv}\right)_p} = \left(\frac{dv}{dt}\right)_p,$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = -\left(\frac{dp}{dv}\right)_t \cdot \left(\frac{dv}{dt}\right)_p .$$

Zur Bestimmung des zweiten Quotienten in Gleichung 3) haben wir demnach nur noch die Volumänderung dv zu bestimmen, welche bei constant gehaltener Temperatur einer Aenderung des innern oder des ihm gleichen äussern Druckes um dp entspricht. Diese kennen wir für alle die Körper, deren cubische Compressionscoefficienten uns bekannt sind. Da bei zunehmendem äussern Drucke die Volumverminderung der Druckzunahme proportional ist, so wird, wenn wir den cubischen Compressionscoefficienten mit β bezeichnen,

$$-dv = \beta \cdot v \cdot dp = \beta \cdot v_0 (1 + \alpha t)\, dp$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = -\frac{1}{\beta \cdot v_0 (1 + \alpha t)}$$

und weiter, indem wir diesen Werth einsetzen

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}}{\beta (1 + \alpha t)}$$

und setzen wir diese Werthe der beiden Quotienten in Gleichung 3) ein,

$$c_p - c = A \cdot T \cdot \left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right) v_0 \frac{\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}}{\beta (1 + \alpha t)} \cdots\cdots 6).$$

Die Ausdehnungscoefficienten einer grossen Zahl von Flüssigkeiten nach Kopp haben wir in §. 9 dieses Bandes, die Compressionscoefficienten mehrerer Flüssigkeiten nach Grassi in §. 63 des ersten Bandes mitgetheilt, wo in Betreff der letztern indess zu bemerken ist, dass dort der Druck der Atmosphäre als Druckeinheit zu Grunde liegt. Da nun in Gleichung 3) oder 6) dem Werthe von A das Kilogramm und Meter als Einheiten zum Grunde liegen, so haben wir die Grassi'schen Compressionscoefficienten durch den Druck, welchen die Atmosphäre auf ein Quadratmeter ausübt, also durch 10334 zu dividiren, um das β unserer Gleichungen zu erhalten. Für diejenigen Flüssigkeiten, für welche ausser α und β noch c_p nach den Versuchen Regnaults's bekannt ist, können wir demnach c berechnen.

Um einen klaren Einblick in den Gang der Rechnung zu erhalten, wollen wir die specifische Wärme des Quecksilbers bei constantem Volumen bei der Temperatur 0^0 berechnen.

Für das Quecksilber ist nach Regnault

$$c_p = 0{,}03332,$$

ferner nach der von mir berechneten Formel (§. 7)

$$\alpha = 0{,}000181163 + 0{,}000000011554\, t + 0{,}00000000002118\, t^2$$

und nach Grassi (p. 221 des ersten Bandes)

$$\beta = 0{,}00000295 \frac{1}{10334};$$

ferner ist $A = \frac{1}{430}$ und da wir $t = 0$ setzen, $T = 273$.

Für $t = 0^0$ wird

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{\alpha}{\beta},$$

worin $\alpha = 0{,}000181163$ zu setzen ist. Damit wird zunächst

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = 62{,}08 \,.\, 10334$$

oder, wenn man das Volumen einer gegebenen Quecksilbermenge bei der Erwärmung von 0^0 auf 1^0 constant erhalten wollte, müsste man den Druck auf 62,08 Atmosphären erhöhen, resp. eine in einem unausdehnsamen Gefässe eingeschlossene Quecksilbermenge würde bei der Temperaturerhöhung um 1^0 C. auf die Wände einen solchen Druck ausüben.

Da dem Werthe von A das Kilogramm und das Meter zu Grunde liegen, müssen wir als Volumeinheit das Cubikmeter setzen. Da nun v_0 das Volumen der Gewichtseinheit bedeutet, also das Volumen von 1 Kilogramm Quecksilber, so ist

$$v_0 = \frac{0{,}001}{13{,}595},$$

da 1 Liter Quecksilber 13,595 Kilogramm wiegt.

Nach diesen Bestimmungen wird

$$c_p - c = \frac{273}{430} \cdot \frac{0{,}001}{13{,}595} \cdot 0{,}000181163 \cdot 62{,}08 \cdot 10334 = 0{,}005427$$

und

$$c = c_p - 0{,}005427 = 0{,}02789$$

$$\frac{c_p}{c} = 1{,}194.$$

Noch für eine Anzahl anderer Flüssigkeiten sind die verschiedenen zur Berechnung von c erforderlichen Grössen bekannt; folgende kleine Tabelle enthält die für Wasser, Aethyläther und Aethylalkohol von Zeuner berechneten Werthe[1]).

Flüssigkeit	Temperatur	Specifische Wärme		$\frac{c_p}{c}$
		bei const. Druck c_p	bei const. Volum c	
Wasser . . .	0^0 C.	1,0000	0,9995	1,0005
„	25^0	1,0016	0,9913	1,0104
„	50^0	1,0042	0,9693	1,0360
Aethyläther .	0^0	0,5290	0,3583	1,476
„	14^0	0,5373	0,3722	1,443
Aethylalkohol	$7^0,3$	0,5643	0,4456	1,266
„	$13^0,1$	0,5781	0,4646	1,244

1) *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie p. 550. Die Entwicklung der Gleichungen in der obigen Form ist wesentlich die von *Clausius* gegebene Poggend. Ann. Bd. CXXV. Abhandlungen etc. Abhdlg. IX. Man sehe auch *Zeuner* a. a. O. p. 540 ff.

Der Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen für feste Körper steht die Schwierigkeit in der Bestimmung des cubischen Compressionscoefficienten entgegen, der sich nach §. 52 des ersten Bandes aus dem Elasticitätscoefficienten resp. dem linearen Compressionscoefficienten nur ableiten lässt, wenn das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation beim Zuge bekannt ist. Mit einiger Sicherheit lässt sich der cubische Compressionscoefficient nur angeben für Kupfer und Messing nach den Versuchen von Regnault (p. 189 des ersten Bandes) und für harten Stahl, für welchen Kirchhoff das Verhältniss der Quercontraction zur Längenausdehnung gleich 0,294 bestimmt hat. Für diese drei Metalle ist

$$\beta = 0{,}00012675 \text{ für Kupfer}$$
$$\beta = 0{,}0001106 \text{ „ Messing}$$
$$\beta = 0{,}0000632 \text{ „ Stahl.}$$

Als Temperatur, für welche diese Zahlen gelten, werden wir etwa 20^0 setzen können. Die Zahlen gelten für 1 Quadratmillimeter als Flächeneinheit, für 1 Quadratmeter sind sie demnach noch durch 1000000 zu dividiren. Die Ausdehnungscoefficienten für diese Temperatur sind nach Fizeau

$$\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt} = 0{,}00004911 \text{ für Kupfer}$$
$$0{,}00005460 \text{ „ Messing}$$
$$0{,}00003729 \text{ „ Stahl.}$$

Die Werthe von v_0 sind, da die Volumeinheit das Cubikmeter ist, für

Kupfer	Messing	Stahl
$\frac{0{,}001}{8{,}878}$	$\frac{0{,}001}{8{,}393}$	$\frac{0{,}001}{7{,}816}$.

Setzen wir diese Werthe in die Gleichung 6) ein, so erhalten wir mit den von Bède, Byström und Regnault gegebenen Werthen von c_p, da T für die Temperatur 20^0 gleich 293 ist,

$$\text{Kupfer } c_p = 0{,}0919 \quad c_p - c = 0{,}00135 \quad c = 0{,}0905 \quad \frac{c_p}{c} = 1{,}0150$$

$$\text{Messing } c_p = 0{,}0940 \quad c_p - c = 0{,}00200 \quad c = 0{,}0920 \quad \frac{c_p}{c} = 1{,}0219$$

$$\text{Stahl } c_p = 0{,}1181 \quad c_p - c = 0{,}00192 \quad c = 0{,}1162 \quad \frac{c_p}{c} = 1{,}0165.$$

Für diese Metalle und einige andere hat Edlund das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen nach einer im Princip derjenigen, welche Clement und Desormes für die Gase anwandten, gleichen Methode zu bestimmen versucht; er beobachtete die Erwärmung von Drähten, wenn sie sich aus einem Zustande der Spannung bei Gleichheit des innern und äussern Druckes zusammenzogen[1]). Da nämlish die festen und flüssigen Körper sich unter Leistung innerer Arbeit, somit unter Wärmeverbrauch ausdehnen, so folgt, dass sie bei einer Compression oder auch beim Zusammenziehen, nachdem

1) *Edlund*, Poggend. Ann. Bd. CXIV u. CXXVI.

man sie durch ein Gewicht gespannt hat, sich erwärmen müssen. Edlund hing Drähte der verschiedenen Metalle an ihrem einen Ende vertical auf und befestigte sie mit ihrem untern Ende nahe an der Axe eines horizontalen einarmigen Hebels. Auf diesem Hebel konnten von der Axe bis zu seinem Ende Gewichte verschoben werden. Befanden sich die Gewichte gerade über der Axe, so war der Draht nicht gespannt, und man konnte die Länge des Drahtes zwischen zwei Marken mit dem Kathetometer messen. Wurden die Gewichte dann an das Ende des Hebels versetzt, so wurde der Draht ausgedehnt, und man konnte die Verlängerung des Drahtes messen. Wenn dann die Gewichte sehr rasch von dem Ende des Hebels gegen die Axe hin verschoben wurden, so zog sich der Draht wieder zusammen und zwar so, dass in jedem Momente die elastische Kraft des Drahtes dem äussern Drucke gleich war, da die Zusammenziehung des Drahtes in jedem Momente nur nach Maassgabe der durch das Verschieben der Gewichte eintretenden Verkleinerung des Zuges eintrat. In Folge der Zusammenziehung erwärmte sich der Draht, und die Aenderung der Temperatur wurde durch ein Thermoelement, welches an einer Stelle des Drahtes anlag, gemessen. Aus der beobachteten Verkürzung berechnete Edlund die Volumänderung des Drahtes unter der Wertheim'schen Annahme, dass die Quercontraction $^1/_3$ der Längendilatation sei, und erhielt so die einer bestimmten Volumänderung entsprechende Temperaturänderung. Daraus liess sich dann die Temperaturänderung berechnen, welche jener Volumänderung der Drähte entspricht, welche bei der Erwärmung der Drähte um 1^0 C. stattfindet. Um diese Temperaturänderung mehr als 1^0 würde sich dann die Gewichtseinheit des betreffenden Metalls erwärmen, wenn man ihr die durch die specifische Wärme bei constantem Drucke gegebene Wärmemenge zuführt. Oder nennen wir diese Temperaturänderung τ, so ist

$$c_p = c\,(1 + \tau).$$

Denn denken wir der Gewichtseinheit des Körpers zunächst die Wärmemenge c_p bei constantem Drucke zugeführt, so steigt die Temperatur um 1^0, comprimiren wir jetzt den Körper wieder auf das frühere Volumen, so steigt die Temperatur auf $1 + \tau$, und dieselbe Temperatur würde er durch die Wärmemenge c_p erreicht haben, wenn die Ausdehnung verhindert worden wäre. Die von Edlund in dieser Weise gefundenen Werthe, zusammengestellt mit den soeben berechneten, sind folgende:

Stahl	$\frac{c_p}{c}$ =	1,0095	berechnet 1,0165
Kupfer	„	1,0167	1,0150
Messing	„	1,0171	1,0219
Silber	„	1,0203	—
Platin	„	1,0071	—
Gold	„	1,0099	—

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist so gross, wie man sie bei der Unsicherheit der der Rechnung zu Grunde gelegten Daten und der Schwierigkeit der Beobachtung nur erwarten kann.

In einer etwas andern Weise hat Joule[1]) die Resultate der Theorie geprüft, indem er bei Wasser die Temperaturerhöhung durch Compression beobachtete. Dieselbe lässt sich, wie zuerst Thomson[2]) gezeigt hat, direkt aus der Gleichung 2) p. 488 berechnen; denn setzen wir in dieser Gleichung $dQ = 0$, so erhalten wir die der Druckänderung dp entsprechende Temperaturänderung, ohne dass Wärme zugeführt oder fortgenommen wird. Es ist dann

$$c_p\, dt = A T \left(\frac{dv}{dt}\right)_p \cdot dp$$

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A T}{c_p} \left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{A T}{c_p} \left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right) v_0.$$

Diese Gleichung gibt uns die der Druckzunahme von 1 Kilogramm entsprechende Temperaturerhöhung; für die einer Druckzunahme von einer Atmosphäre entsprechende Temperaturerhöhung müssen wir dieselbe mit 10334 multipliciren.

Folgende Tabelle enthält die von Joule beobachteten und die nach obiger Gleichung, mit Zugrundelegung der Kopp'schen Zahlen für die Ausdehnung des Wassers, berechneten Werthe der Temperaturerhöhungen bei der Compression des Wassers. Die berechneten Werthe sind nach der Berechnung Zeuner's angegeben. (Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie p. 557.) In welcher Weise Joule seine Versuche angestellt hat, darüber hat er keine nähern Angaben gemacht.

Anfangs-temperatur des Wassers	Druckzunahme in Atmosphären	Temperaturerhöhung	
		beobachtet	berechnet
$1^0{,}2$ C.	24,34	— $0^0{,}0083$ C.	— $0^0{,}0069$ C.
5^0 „	24,34	+ $0^0{,}0044$ „	+ $0^0{,}0025$ „
$11^0{,}69$ „	24,34	+ $0^0{,}0205$ „	+ $0^0{,}0193$ „
$18^0{,}38$ „	24,34	+ $0^0{,}0314$ „	+ $0^0{,}0363$ „
30^0 „	24,34	+ $0^0{,}0544$ „	+ $0^0{,}0547$ „
$31^0{,}37$ „	14,64	+ $0^0{,}0394$ „	+ $0^0{,}0344$ „
$40^0{,}4$ „	14,64	+ $0^0{,}0450$ „	+ $0^0{,}0434$ „

Wie man sieht, stimmen die beobachteten Zahlen mit den berechneten Zahlen sehr gut überein. Eine auffallende Bestätigung der Theorie ist die Beobachtung bei $1^0{,}2$; da nämlieh unterhalb 4^0 der Ausdehnungscoefficient des Wassers negativ ist, so liefert die Theorie auch für $\frac{dt}{dp}$ einen negativen Werth, und die Beobachtung von Joule weist in der That bei dieser Temperatur eine Abkühlung nach. Es ergibt sich somit schon aus diesem Falle, dass bei den festen und flüssigen Körpern keineswegs immer die Leistung innerer Arbeit mit einer Ausdehnung, also mit einer Entfernung der

1) *Joule*, Philosophical Magazin. IV. Series. vol. XVII.

2) *Thomson*, Dynam. theory of heat §. 49. Philosoph. Transact. of London R. S. for 1851. Philos. Magazin. IV. Series. vol. XV.

Moleküle von einander verbunden ist, dass vielmehr auch bei einer Annäherung derselben Arbeit geleistet werden kann.

Es fragt sich nun, welche Bedeutung bei den festen und flüssigen Körpern die specifische Wärme bei constantem Volumen hat, ob sie wie bei den Gasen die wahre Wärmecapacität ist oder nicht, das heisst, ob die der specifischen Wärme bei constantem Volumen gleiche Wärmemenge der Gewichtseinheit eines Körpers zugeführt, in derselben als Vermehrung der Wärme, als Vergrösserung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung vorhanden ist, oder nicht. Wie man sieht, kommt diese Frage darauf hinaus, ob bei constantem Volumen bei Wärmezufuhr innere Arbeit geleistet wird, oder ob bei den festen und flüssigen Körpern nur durch die der Ausdehnung entsprechende Vergrösserung des Abstandes der Moleküle innere Arbeit geleistet wird. Ist das Letztere der Fall, so ist die gesammte bei constantem Volumen einem Körper zugeführte Wärme wirklich als solche in dem Körper vorhanden, die specifische Wärme bei constantem Volumen ist somit die wahre Wärmecapacität. Ist das Erstere der Fall, so ist nur ein Theil dieser Wärme wirklich als Wärme, das heisst als vergrösserte lebendige Kraft der Molekularbewegung in den Körpern vorhanden, und um die wahre Wärmecapacität zu erhalten, müsste von der specifischen Wärme bei constantem Volumen der Betrag jener Wärme abgezogen werden, welcher zu innerer Arbeit verwandt ist.

Dass auch abgesehen von der Ausdehnung bei den festen und flüssigen Körpern innere Arbeit geleistet wird, das lässt sich leicht erkennen, wir brauchen zu dem Ende nur an die ganz allgemeine Erfahrung zu erinnern, dass jede Wärmezufuhr eine Lockerung des molekularen Zusammenhanges bewirkt, welche an einzelnen Stellen besonders charakteristisch hervortritt, nämlich in der Nähe der Schmelzpunkte der festen Körper, und bei den flüssigen in der Nähe der Temperatur, bei welcher sie unter dem gerade vorhandenen Drucke sieden. Wir werden auf diese Erscheinungen in dem nächsten Kapitel ausführlich eingehen, indess sei hier schon erwähnt, dass bei manchen Körpern die Annäherung an den Schmelzpunkt durch ein allmähliges Erweichen sich kundgibt, ohne dass das Erweichen von einer stärkern Ausdehnung begleitet ist, dass bei andern der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ohne eine merkliche Aenderung des Volumens eintritt. Kurz, eine Reihe von Erfahrungen weisen darauf hin, dass bei den festen und flüssigen Körpern keineswegs nur zur Volumänderung innere Arbeit geleistet wird, dass vielmehr auch bei constantem Volumen ein nicht unbeträchtlicher Theil der zugeführten Wärme zu innerer Arbeit verwandt werden kann.

Damit ist dann auch die specifische Wärme bei constantem Volumen noch keineswegs die wahre Wärmecapacität, in der dieser Bezeichnung von Clausius gegebenen Deutung, wie sie es bei den vollkommenen Gasen, bei denen keine innere Arbeit geleistet wird, ist. Darauf weist auch nach Clausius die Thatsache hin, dass die specifische Wärme eines und desselben Körpers in seinen verschiedenen Aggregatzuständen und bei den verschiedenen Temperaturen verschieden, und zwar im flüssigen Zustande stets grösser ist als im festen. Clausius[1]) gelangt nämlich unter Zugrundelegung

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. CXVI. Abhandlungen etc. Abhdlg. VI.

einer sehr wahrscheinlichen Annahme über die zur Zustandsänderung eines Körpers in den verschiedenen Temperaturen nöthige Arbeit zu dem Resultate, dass die wahre Wärmecapacität eines Körpers durchaus constant sei, einerlei in welchem Aggregatzustande sich der Körper befindet, oder welche Temperatur er besitze. Die Annahme von Clausius ist die, dass die zu gleichen Zustandsänderungen eines Körpers in verschiedenen Temperaturen zu leistende mechanische Arbeit, wenn wir wie immer voraussetzen, dass die Veränderungen auf umkehrbarem Wege erfolgen, der absoluten Temperatur proportional sei.

Der Zustand eines Körpers ist bedingt durch die Anordnung seiner Moleküle, und jede Aenderung des Körperzustandes bedingt eine Aenderung in eben jener Anordnung; wird eine solche Aenderung durch Wärmezufuhr bedingt, so leistet die Wärme bei Aenderung dieses Zustandes innere und äussere Arbeit. Denn die Wirkung der Wärme geht immer dahin, den unter den Molekülen stattfindenden Zusammenhang zu vermindern, und wenn dieser gelöst ist, die mittlere Entfernung der Moleküle zu vergrössern. Um nun die so entstehende Zustandsänderung ausdrücken zu können, führt Clausius eine neue Grösse, die Disgregation ein, indem er den Grad der Zertheilung eines Körpers als seine Disgregation bezeichnet. Die Wirkung der Wärme geht dann dahin, die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu vergrössern und die Disgregation zu vermehren; diese Vermehrung tritt ein, indem der Körper sich ausdehnt, indem er schmilzt oder verdampft. Nach Einführung dieser Grösse können wir die Annahme von Clausius kurz dahin aussprechen, dass einer gleichen Zunahme der Disgregation in verschiedenen Temperaturen eine Arbeit entspricht, welche der absoluten Temperatur, bei welcher die Vermehrung der Disgregation stattfindet, proportional sei.

Denken wir uns nun der Gewichtseinheit eines Körpers die Wärmemenge dQ zugeführt, so können wir in der schon früher angewandten Bezeichnungsweise schreiben

$$dQ = A\,(d\,W + dJ + dL).$$

Hierin bedeutet dann $A d W$ die Vermehrung der Wärme im Innern des Körpers; bezeichnen wir dieselbe mit dH, so wird

$$dQ = dH + A\,(dJ + dL).$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite ist die der Zustandsänderung des Körpers entsprechende Arbeit, somit die zur Vermehrung der Disgregation des Körpers nothwendige Arbeit. Nennen wir demnach die Vermehrung der Disgregation dZ, die absolute Temperatur, die wir für den ganzen Körper als überall dieselbe voraussetzen, bei welcher sie stattfand T, so ist der mathematische Ausdruck der Clausius'schen Annahme

$$(dJ + dL) = K\,.\,T\,.\,dZ,$$

worin K eine Constante bedeutet, mit der die absolute Temperatur multiplicirt werden muss, um die der Einheit der Disgregation entsprechende Arbeit zu erhalten.

Dass diese Annahme in dem einzigen Falle, in welchem wir die Disgregationsarbeit bestimmen können, in der That richtig ist, bei den vollkommenen Gasen, das lässt sich leicht zeigen. Bei den Gasen tritt eine Ver-

mehrung der Disgregation nur ein durch eine Vergrösserung des Volumens, gleiche Vermehrung der Disgregation ist also dort gleiche Vergrösserung des Volumens; da bei den Gasen innere Arbeit nicht geleistet wird, ist die einzige Disgregationsarbeit die äussere Arbeit, dass diese aber unter Voraussetzung gleichen äussern und innern Druckes der absoluten Temperatur proportional ist, folgt aus dem vereinigten Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac.

Denken wir die Gewichtseinheit Gas und habe dieselbe bei der Temperatur T das Volumen v; bezeichnet nun p den Druck, unter welchem das Gas stehen muss, damit es gerade das Volumen v ausfüllt, so ist bei einer Volumvermehrung dv die zu leistende Arbeit $p \cdot dv$, und da bei den Gasen diese äussere Arbeit die einzige Disgregationsarbeit ist, so ist

$$p\, dv = K\, T\, dZ.$$

Druck, Volumen und Temperatur stehen nun bei den Gasen in solcher Beziehung, dass

$$pv = p_0 v_0 \cdot \frac{1}{\alpha}(a + t) = RT$$

ist, somit ist der bei der Temperatur T erforderliche Druck, damit die Gewichtseinheit Gas das Volumen v einnimmt,

$$p = R \cdot T \cdot \frac{1}{v}.$$

Damit wird

$$p\, dv = RT\frac{dv}{v} = K\, T\, dZ$$

und die rechte Seite wird der linken identisch gleich, wenn wir setzen

$$K\, dZ = R\frac{dv}{v}.$$

Der Quotient $\frac{dv}{v}$ liefert die Ausdehnung der Volumeinheit, und für gleiche Werthe desselben ist hiernach die Arbeit in der That der absoluten Temperatur proportional, so dass also in diesem Falle die Clausius'sche Annahme einfach der Ausdruck eines bekannten Satzes ist.

Nehmen wir die Gültigkeit der Annahme allgemein an, so können wir den Wärmewerth der Disgregationsarbeit allgemein schreiben

$$A\,(dJ + dL) = A \cdot K \cdot T\, dZ$$

oder, indem wir die Einheit der Disgregation so feststellen, dass $AK = 1$,

$$A\,(dJ + dL) = T\, dZ$$

und damit erhalten wir für die Wärmemenge, welche wir dem Körper bei der Disgregationsänderung dZ zuführen müssen,

$$dQ = dH + T\, dZ$$

oder

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} + dZ.$$

Die einer endlichen Zustandsänderung entsprechende Gleichung erhalten wir dann durch Integration:

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dZ.$$

Denken wir uns jetzt, dass der betrachtete Körper einen vollständigen Kreisprocess durchmache, so dass er am Ende wieder genau in demselben Zustande ist wie zu Anfang, so ist auch seine Disgregation wieder dieselbe. Die Summe aller Disgregationsänderungen muss demnach für einen solchen Process einfach sich aufheben, oder

$$\int dZ = 0.$$

Für den Fall eines vollkommnen Gases ergibt sich das auch unmittelbar aus dem Werthe von dZ, wonach

$$\int dZ = \int \frac{R}{K} \cdot \frac{dv}{v},$$

in welcher Gleichung der Ausdruck auf der rechten Seite für einen vollständigen Kreisprocess gleich Null ist, weil bei einem solchen das Endvolumen gleich dem Anfangsvolumen ist.

Für einen vollständigen Kreisprocess ist somit

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T}.$$

Nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie ist nun für einen solchen Process

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

somit ist auch für einen solchen Process

$$\int \frac{dH}{T} = 0$$

und diese Gleichung ist nur möglich, wenn H allein von T, das heisst also, wenn die in dem Körper wirklich vorhandene Wärmemenge nur von der Temperatur des Körpers und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig ist. Dass in der That, wenn H nur von T abhängt, diese Summe gleich Null ist, folgt daraus, dass in dem Falle der unter dem Summenzeichen stehende Ausdruck die Differenz zweier auf einander folgender Werthe irgend einer Function von T ist; die Summe aller dieser Differenzen, wenn T von einem Werthe bis zu einem andern sich stetig ändert, ist dann aber gleich der Differenz der Werthe, welche die Function annimmt, wenn das eine Mal der erste, das andre Mal der letzte Werth von T in dieselbe eingesetzt wird. Da nun bei einem vollständigen Kreisprocess die Anfangstemperatur gleich der Endtemperatur ist, so sind für einen solchen die beiden Werthe der Function gleich, ihre Differenz somit gleich Null.

Dass aber aus jener Gleichung mit Nothwendigkeit folgt, dass H nur von der Temperatur des Körpers abhängig ist, beweist Clausius folgendermassen. Die in dem Körper vorhandene Wärmemenge ist jedenfalls von dessen augenblicklichem Zustande abhängig, und letzterer sei von der Temperatur und irgend einer andern von der Temperatur unabhängig zu denkenden Grösse, die wir also unabhängig von der Temperatur willkührlich ändern

können, etwa der Dichtigkeit des Körpers, bestimmt. In dem Falle können wir setzen

$$H = f(T, X),$$

wenn wir mit X die zweite Grösse bezeichnen. Daraus folgt dann in schon mehrfach angewandter Bezeichnungsweise

$$dH = \left(\frac{df}{dT}\right) dT + \left(\frac{df}{dX}\right) dX = M\,dT + N\,dX \ldots\ldots \text{a)}$$

und daraus folgt, wie wir §. 43 schon sahen,

$$\frac{dM}{dX} = \frac{dN}{dT} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{b)}.$$

Daraus, dass $\int \frac{dH}{T} = 0$ ist, wenn die Anfangs- und Endwerthe von T und X wieder dieselben sind, folgt nun aber weiter, dass der unter dem Summenzeichen stehende Ausdruck die Differenz zweier auf einander folgender Werthe einer Function von T und X ist, also, wenn wir diese Function mit φ bezeichnen,

$$\frac{dH}{T} = \left(\frac{d\varphi}{dT}\right) dT + \left(\frac{d\varphi}{dX}\right) dX = M_1\,dT + N_1\,dX \ldots \text{c)}$$

und daraus wie eben

$$\frac{dM_1}{dX} = \frac{dN_1}{dT} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{d)}.$$

Nun ist aber nach Gleichung a)

$$M_1 = \frac{M}{T},\ N_1 = \frac{N}{T},$$

somit

$$\frac{d\left(\frac{M}{T}\right)}{dX} = \frac{d\left(\frac{N}{T}\right)}{dT}.$$

Der Ausdruck auf der linken Seite bedeutet die Zunahme des Quotienten $\frac{M}{T}$, wenn X um dX wächst, dividirt durch die Zunahme von X; da nun T von X ganz unabhängig ist, so wächst in dem Quotienten dann nur der Zähler um dM, so dass

$$\frac{d\left(\frac{M}{T}\right)}{dX} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dX}.$$

Die rechte Seite ist die Zunahme des Quotienten $\frac{N}{T}$, wenn T um dT wächst, dividirt durch dT, somit

$$\frac{d\left(\frac{N}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{dT}\left(\frac{N + dN}{T + dT} - \frac{N}{T}\right) = \frac{1}{dT}\left(\left(\frac{N}{T} + \frac{dN}{T}\right)\left(1 - \frac{dT}{T}\right) - \frac{N}{T}\right)$$

wie wir schreiben können, da dT einen unendlich kleinen Werth hat. Führen wir die angedeutete Multiplication aus, und beachten, dass $dT \,.\, dN$ selbst gegen dT unendlich klein ist, also vernachlässigt werden kann, so wird

$$\frac{d\left(\frac{N}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2}$$

und nach Gleichung d)

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dX} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2}$$

und hieraus folgt nach Gleichung b)

$$N = 0.$$

Nun ist aber N die Zunahme der Function $f(T, X)$, wenn X um dX wächst, dividirt durch dX. Ist aber diese Zunahme gleich 0, so heisst das, die Function ändert sich nicht, wenn sich X ändert, oder sie ist von X unabhängig, hängt nur von T ab. Da nun X jede beliebige von der Temperatur T unabhängige Grösse sein kann, so folgt, dass H nur von T oder dass die in dem Körper als solche vorhandene Wärmemenge nur von der Temperatur abhängig ist. Daraus folgt aber weiter, dass für gleiche Temperaturänderungen auch der Wärmeinhalt um gleiche Grössen wächst, somit dass die wahre Wärmecapacität constant ist.

Die Verschiedenheit der specifischen Wärme eines Körpers im festen oder flüssigen Zustande würde danach, wie erwähnt, nur von der Verschiedenheit der innern Arbeit herrühren, die zu eliminiren nur dadurch möglich sein würde, dass man die Körper in einem Zustande untersucht, in welchem keine innere Arbeit geleistet wird; dieser Zustand würde, wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden, der der hoch überhitzten Dämpfe sein.

§. 56.

Mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Der im vorigen Paragraphen zur Untersuchung der wahren Wärmecapicität der festen und flüssigen Körper benutzte, von Clausius aufgestellte Satz über die Disgregation, dass die bei umkehrbaren Processen von der Wärme geleistete Arbeit, oder dass die bei solchen Processen bei gleicher Aenderung der Disgregation in Arbeit umgesetzte Wärmemenge der absoluten Temperatur, bei welcher die Aenderung geschieht, proportional sei, hat eine sehr weitgehende Bedeutung. Man kann ihn als eine andere Form oder auch als den physikalischen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in seiner allgemeinsten Form bezeichnen, indem er ausspricht, welcher Betrag von Wärme bei irgend einer umkehrbaren Zustandsänderung eines Körpers überhaupt in Arbeit umgewandelt werden kann. Aus diesem Satze folgt dann auch sofort jene Form des zweiten Hauptsatzes, welchen wir §. 44 für umkehrbare Kreisprocesse ableiteten, und durch welche wir im §. 45 die zweite Hauptgleichung für irgend welche umkehrbare Zustandsänderungen ableiteten.

Dass zunächst für einen Kreisprocess, in welchem die Zustandsänderungen nur auf isothermen und adiabatischen Wegen verlaufen, die frühere Form des zweiten Hauptsatzes aus diesem Satze folgt, ergibt sich unmittelbar. Die bei solchen Processen überhaupt zugeführte Wärme dient nur zur Disgregationsvermehrung, die abgeführte Wärme ist nur durch von

aussen bewirkte Verminderung der Disgregation entstanden, da die Wärme stets bei constant erhaltener Temperatur des Körpers zugeführt oder abgeführt ist. Bezeichnen wir deshalb die einer Disgregationsvermehrung dZ bei der absoluten Temperatur T entsprechende Wärmemenge mit dQ, so gilt die Gleichung

$$dQ = TdZ$$

für die bei solchen Kreisprocessen überhaupt zugeführte Wärme; wir erhalten demnach für die gesammte zugeführte Wärme, wenn die abgeführte als negativ zugeführte bezeichnet wird, die Summe

$$\int dQ = \int TdZ$$

oder auch

$$\int \frac{dQ}{T} = \int dZ,$$

worin dann die Summe über den ganzen Kreisprocess auszudehnen ist. Ist der Process geschlossen, so ist die Summe aller Disgregationsänderungen gleich Null, da der Körper am Schlusse wieder in genau demselben Zustande ist, wie anfangs. Die rechte Seite obiger Gleichung ist somit gleich Null, oder es wird

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

für jeden geschlossenen umkehrbaren Kreisprocess, bei dem alle Aenderungen nur isotherme und adiabatische sind.

Dass sich dann hieraus die §. 44 zuerst abgeleitete für die bei einem Kreisprocess zwischen zwei isothermen und zwei adiabatischen Körpern zu gewinnende äussere Arbeit geltende Beziehung ergibt, bedarf wohl keines besondern Nachweises.

Dass derselbe Ausdruck für einen beliebigen Kreisprocess giltig ist, folgt, wie die Entwicklungen des vorigen Paragraphen zeigen, aus dem Clausius'schen Satze, wenn man mit demselben den zweiten Satz verbindet, dass die wahre Wärmecapacität eines Körpers constant sei. Nehmen wir diesen Satz als richtig an, so folgt, dass in der Gleichung des vorigen Paragraphen

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dZ$$

die rechte Seite für jeden beliebig geschlossenen Kreissprocess gleich Null ist, somit dass für einen solchen stets

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Es ergibt sich somit, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auch ohne den von Clausius eingeführten Grundsatz, dass es unmöglich sei, dass Wärme von selbst aus einem kältern in einen wärmern Körper hinübergeht, sich ableiten lässt, wenn man die beiden Sätze über die Disgregation und die wahre Wärmecapacität der Körper als richtig anerkennt. Es würde deshalb von grosser Bedeutung für die Begründung der mechanischen Wärmetheorie sein, wenn man diese beiden Sätze als im Wesen der Wärme begründet nachweisen könnte.

In der That ist das der Fall. Was zunächst den Satz von der Constanz der wahren Wärmecapacität angeht, so folgt derselbe unmittelbar aus der Grundanschauung, dass der eigentliche Wärmeinhalt des Körpers durch die lebendige Kraft der Molekularbewegung gegeben sei, welcher die Temperatur des Körpers proportional ist und dass die wahre Wärmecapacität jene Vermehrung des wahren Wärmeinhaltes ist, welche der Temperaturerhöhung um einen Grad entspricht.

Bezeichnen wir mit v^2 den mittlern Werth des Quadrates der Geschwindigkeit der Moleküle eines Körpers bei der Temperatur T, mit m die Masse eines Moleküles, so ist nach dieser unserer Auffassung die Temperatur T bestimmt durch die Gleichung

$$T = k \cdot \frac{m}{2} v^2,$$

worin k eine von dem Temperaturmaasse abhängige Constante ist. Da nun die Moleküle eines Körpers constant, unabhängig von dem Aggregatzustand sind, das Molekül Wasser z. B. dasselbe ist im Wasser, im Eis und im Wasserdampf, so folgt, dass bei derselben Temperatur T auch der Werth von v^2 unabhängig sein muss von dem Aggregatzustande, das heisst also, dass die mittlere lebendige Kraft der Moleküle bei derselben Temperatur T in allen Aggregatzuständen für eine und dieselbe Substanz dieselbe sein muss. Dann ergibt sich weiter, dass auch die gleichen Temperaturdifferenzen entsprechenden Differenzen der lebendigen Kräfte der Molekularbewegung in den verschiedenen Aggregatzuständen dieselben sein müssen, oder was dasselbe ist, die wahre Wärmecapacität immer dieselbe sein muss, in welchem Aggregatzustande wir auch den Körper nehmen.

Dass ebenso die in Arbeit umgesetzte Wärme, wenn wir bei der Temperatur T einem Körper Wärme zuführen, der Temperatur T proportional sein muss, das haben zuerst Boltzmann[1]) und dann unabhängig von demselben Clausius[2]) aus den allgemeinsten Voraussetzungen über die Bewegung der Moleküle, welche die Wärmeerscheinungen bedingen, nachgewiesen.

Diese allgemeine Ableitung des Satzes über die Disgregation hier darzulegen sind wir nicht im Stande, wir müssen uns damit begnügen, denselben unter einer speciellen Voraussetzung abzuleiten, um so es anzudeuten, wie dieser Satz aus mechanischen Principien sich ergibt.

Die Annahme, welche wir machen, ist die, dass die Moleküle der Körper in geschlossenen Bahnen um einen Mittelpunkt in steter Bewegung sind und noch specieller, dass wir diese Bahnen als Kreise ansehen dürfen, welche von den Molekülen stetig durchlaufen werden. Indem wir dann zeigen, dass die so abgeleiteten Beziehungen selbst dann gelten, wenn die Bahnen wie bei den Gasen gerade Linien sind, erkennen wir, dass die von uns zur Ableitung gemachte specielle Voraussetzung nicht nothwendig ist.

Bei einer bestimmten Temperatur bewegen sich also unserer Voraussetzung nach alle Moleküle irgend eines Körpers mit einer gewissen Ge-

---

1) *Boltzmann*, Berichte der Wiener Akademie Bd. LIII. Jahrgang 1866. Poggend. Ann. Bd. CXLIII.

2) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. CXLII. Jahrg. 1871. Man sehe auch *Szily*, Poggend. Ann. Bd. CXLV. *Clausius*, Poggend. Ann. CXLVI. *Szily*, Poggend. Ann. Bd. CXLIX. *Clausius*, Poggend. Ann. CL.

schwindigkeit in Kreisen, jedes um einen bestimmten Mittelpunkt, welcher bei dem absoluten Nullpunkte die Ruhelage des Moleküls sein würde. Sei r der mittlere Radius, v^2 das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit der Moleküle, und m die Masse eines Moleküls. Damit eine solche Bewegung möglich ist, muss durch die vorhandenen Molekularkräfte und den äussern Druck auf jedes Molekül eine gegen den Mittelpunkt seiner Bahn gerichtete Kraft resultiren, deren Grösse nach den Gesetzen der Kreisbewegung gegeben ist durch

$$\frac{m\,v^2}{r},$$

während die lebendige Kraft der Molekularbewegung gegeben ist durch

$$\tfrac{1}{2}\,mv^2.$$

Führen wir jetzt dem Körper Wärme zu, so steigt im Allgemeinen seine Temperatur, das heisst es tritt eine Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung ein, indem die Geschwindigkeit der Bewegung zunimmt. Bezeichnen wir die Zunahme des mittleren Quadrates der Geschwindigkeit mit $d\,(v^2)$, so ist die für jedes Molekül eintretende Vermehrung der lebendigen Kraft

$$\tfrac{1}{2}\,md\,(v^2),$$

somit die für den ganzen Körper eintretende

$$\Sigma\,\tfrac{1}{2}\,md\,(v^2),$$

wenn das Zeichen Σ die über den ganzen Körper ausgedehnte Summirung bedeutet.

Gleichzeitig bewirkt aber die Wärmezufuhr eine Ausdehnung der Körper, sie bewirkt also, dass die Moleküle sich in Kreisen von grösserm Radius bewegen. Ist die Zunahme dieses Radius gleich dr, so muss, damit diese Ausdehnung eintreten kann, jedes Molekül den vorhandenen innern und äussern Druckkräften entgegen durch diese Strecke dr bewegt werden. Da nun, wie wir vorhin sahen, die Kraft, welche auf das Molekül gegen den Mittelpunkt der Bahn hin wirksam ist, gleich ist

$$\frac{mv^2}{r},$$

so folgt, dass für jedes Molekül die Arbeit geleistet werden muss

$$\frac{mv^2}{r}\,dr.$$

Die für den ganzen Körper zu leistende innere und äussere Arbeit ist somit

$$\Sigma\,\frac{mv^2}{r}\,dr,$$

wo auch hier das Zeichen Σ andeuten soll, dass die Summirung sich über alle Moleküle des Körpers zu erstrecken hat, wofür wir auch, wenn wir mit N die Zahl der vorhandenen Moleküle bezeichnen, setzen können

$$N\cdot\frac{mv^2}{r}\,dr.$$

An Stelle des Radius r können wir auch die Umlaufsdauer der Moleküle, also die Dauer einer Periode der periodischen Bewegung einsetzen. Bezeich nen wir dieselbe mit i, so ist

$$v\,i = 2\pi r$$

$$\frac{v\,i}{2\pi} = r.$$

Dann wird dr, da wir bei Ableitung obiger Gleichung v als constant betrachtet haben, erhalten aus der Gleichung

$$v\,(i + di) = 2\pi\,(r + dr)$$

$$dr = \frac{di\,.\,v}{2\pi}$$

und führen wir diese Werthe von r und dr in unserer Gleichung ein, so wird die bei der Erwärmung geleistete Arbeit

$$N\,.\,m v^2 \frac{di}{i}.$$

Da nun die gesammte Leistung der zugeführten Wärme in der Temperaturerhöhung und in der bei der Ausdehnung geleisteten Arbeit besteht, so folgt

$$dQ = \frac{1}{A}\,\Sigma m d\,(v^2) + \frac{1}{A}\cdot N m v^2\,\frac{di}{i}.$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite repräsentirt die in äussere und innere Arbeit verwandelte Wärme, und für diese folgt, da, wie wir vorher sahen

$$T = k\,\frac{m}{2}\,v^2,$$

$$dw = T\cdot\frac{1}{A}\,\frac{2N}{k}\,\frac{di}{i},$$

oder die gleichen Ausdehnungen entsprechenden innern und äussern Arbeiten sind der absoluten Temperatur, bei welcher sie stattfinden, proportional. Setzen wir

$$\frac{1}{A}\,\Sigma m d\,(v^2) = dH$$

$$\frac{1}{A}\,\frac{2N}{k}\,\frac{di}{i} = dZ,$$

so wird unsere Gleichung

$$dQ = dH + T dZ,$$

wie wir sie im vorigen Paragraphen aufstellten, oder die einer gleichen Vermehrung der Disgregation entsprechende Arbeit ist der Temperatur, bei welcher sie stattfindet, proportional.

Die hier unter ganz specieller Voraussetzung abgeleitete Gleichung entspricht ganz der von Clausius allgemein entwickelten, bei welcher er nicht einmal geschlossene Bahnen, sondern nur periodische Bewegungen voraussetzt, deren Periode durch die Dauer i gegeben ist.

Dass in der That diese Gleichung auch in dem Falle gilt, können wir nun a posteriori nachweisen, indem wir sie auf die Gase anwenden; als die

Periode der Bewegung haben wir dort die Zeit einzusetzen, während deren die mittlere Wegelänge der Moleküle zurückgelegt wird. Ist u die Geschwindigkeit der Moleküle, l die mittlere Wegelänge, so ist

$$ui = l$$

$$udi = dl,$$

somit ist zunächst

$$\frac{di}{i} = \frac{dl}{l}.$$

Unter sonst gleichen Umständen ist nun bei einer gegebenen Gasmenge die mittlere Wegelänge dem Volumen, welches diese Gasmenge ausfüllt, proportional; wir erhalten somit

$$\frac{dl}{l} = \frac{dv}{v}$$

und damit

$$dZ = C\frac{dv}{v},$$

worin C eine zu bestimmende Constante ist. Wir gelangen somit zu demselben Ausdrucke für die Disgregationsarbeit eines Gases, den wir im vorigen Paragraphen aus dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ableiteten.

Es folgt somit, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in der ihm von Clausius gegebenen Form sich aus der Grundanschauung über das Wesen der Wärme mit Hülfe bekannter mechanischer Sätze entwickeln lässt. Es bedarf also zur Ableitung desselben nicht des Satzes, dass sich keine Wärme aus einem kältern zu einem wärmern Körper ohne Arbeit überführen lässt, sondern wir können auch diesen Satz als eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes hinstellen.

§. 57.

Beziehung zwischen der specifischen Wärme und dem Atomgewichte fester Körper. Dulong und Petit machten zuerst auf Grund ihrer Versuche über die specifische Wärme der nicht zusammengesetzten festen Körper auf eine einfache Beziehung zwischen der specifischen Wärme der Körper und ihrem Atomgewichte aufmerksam[1]), welche sie in dem Satze aussprachen, dass das Produkt aus dem Atomgewicht der einfachen Körper und ihrer specifischen Wärme eine constante Grösse sei. Bezieht man die Atomgewichte auf dasjenige des Wassers gleich 1, so ist mit den damals von Dulong und Petit angenommenen, für einzelne Körper indess nach den spätern Untersuchungen corrigirten Atomgewichten diese constante Zahl nahezu gleich 3. Folgende Tabelle enthält die von diesen Physikern gegebenen Zahlen.

Substanzen	Specifische Wärme $= C$	Atomgewicht K	Produkt beider $K \, . \, C$
Wismuth	0,0288	105	3,024
Blei	0,0293	103,5	3,032

1) *Dulong* und *Petit*, Ann. de chim. et de phys. T. X.

Substanzen	Specifische Wärme = C	Atom-gewicht K	Produkt beider $K.C$
Platin	0,0314	98,7	3,099
Gold	0,0298	98,5	2,935
Zinn	0,0514	59	3,032
Silber	0,0557	54	3,007
Zink	0,0927	32,6	3,022
Kupfer	0,0949	31.7	3,008
Nickel	0,1035	29,4	3,042
Eisen	0,1100	28	3,080
Schwefel	0,1880	16	3,008.

Die Atomgewichte der Elemente geben uns die relativen Gewichte der Atome, oder der kleinsten Theilchen der Körper, welche mit andern sich zu einem Moleküle der entstehenden Verbindung vereinigen, die specifischen Wärmen geben uns jene Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit der Körper um 1° C. erwärmen, das Produkt beider gibt uns somit jene Wärmemengen, welche solche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper, in welchen eine gleiche Anzahl von Atomen vorhanden sind, bedürfen, damit ihre Temperatur um 1° C. erhöht werde. Wir können daher den Satz von Dulong und Petit dahin aussprechen, dass die gleiche Zahl Atome der verschiedenen einfachen Körper, oder überhaupt die Atome der einfachen Körper zu gleicher Temperaturerhöung immer dieselbe Wärmemenge gebrauchen.

Das von Dulong für die einfachen Körper aus den angeführten Versuchen abgeleitete Gesetz wurde von Neumann auf eine Reihe zusammengesetzter Körper ausgedehnt[1]) in dem Satze, dass bei allen chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern die specifischen Wärmen sich ebenfalls umgekehrt verhalten wie die Atomgewichte, oder dass die Atome chemisch ähnlich zusammengesetzter Körper dieselbe Wärmemenge zu gleicher Temperaturerhöhung erfordern. Die von Neumann untersuchten Körper gehören zu den Oxyden, welche nach der Form RO zusammengesetzt sind, ferner zu den nach der Form $R_2\,O_3$ zusammengesetzten, zu den Schwefelmetallen RS, den wasserfreien schwefelsauren Salzen $ROSO_3$ und den wasserfreien kohlensauren Salzen $ROCO_2$.

Es ist nach Neumann für

die Oxyde RO das Produkt $K.C = 5{,}41$

Magnesia	$(Mg\,O)$	$C = 0{,}276$	$K = 20$	$KC = 5{,}52$
Quecksilberoxyd	$(Hg\,O)$	$C = 0{,}040$	$K = 108$	$KC = 5{,}28$
Zinkoxyd	$(Zn\,O)$	$C = 0{,}132$	$K = 40{,}6$	$KC = 5{,}36$
Kupferoxyd	$(Cu\,O)$	$C = 0{,}137$	$K = 39{,}7$	$KC = 5{,}44$

die Oxyde $R_2\,O_3$ das Produkt $KC = 14{,}09$

Eisenoxyd	$(Fe_2\,O_3)$	$C = 0{,}164$	$K = 80$	$KC = 13{,}12$
Chromoxyd	$(Cr_2\,O_3)$	$C = 0{,}196$	$K = 76{,}2$	$KC = 14{,}93$
Mennige	$(Pb_2\,O_3)$	$C = 0{,}0616$	$K = 231$	$KC = 14{,}23$

1) *Neumann*, Poggend. Ann. Bd. XXIII.

die Schwefelmetalle RS das Produkt $K . C = 5{,}96$

Zinnober	($Hg\,S$)	$C = 0{,}0520$	$K = 116$	$KC = 6{,}00$
Realgar	($As\,S$)	$C = 0{,}1111$	$K = 53{,}5$	$KC = 5{,}94$
Bleiglanz	($Pb\,S$)	$C = 0{,}0530$	$K = 119{,}5$	$KC = 6{,}33$
Blende	($Zn\,S$)	$C = 0{,}1145$	$K = 48{,}6$	$KC = 5{,}56$

die schwefelsauren Salze $RO\,SO_3$ das Produkt $K . C = 12{,}64$

Schwerspath	($BaO\,SO_3$)	$C = 0{,}1088$	$K = 116{,}5$	$KC = 12{,}67$
Bleivitriol	($PbO\,SO_3$)	$C = 0{,}0848$	$K = 151{,}5$	$KC = 12{,}84$
Cölestin	($SrO\,SO_3$)	$C = 0{,}1356$	$K = 91{,}8$	$KC = 12{,}44$
Anhydrit	($CaO\,SO_3$)	$C = 0{,}1854$	$K = 68$	$KC = 12{,}60$

die kohlensauren Salze $RO\,CO_2$ das Produkt $K . C = 10{,}60$

Witherit	($BaO\,CO_2$)	$C = 0{,}1078$	$K = 98{,}5$	$KC = 10{,}61$
Kalkspath	($CaO\,CO_2$)	$C = 0{,}2046$	$K = 50$	$KC = 10{,}23$
Strontianit	($SrO\,CO_2$)	$C = 0{,}1445$	$K = 73{,}8$	$KO = 10{,}66$
Eisenspath	($FeO\,CO_2$)	$C = 0{,}1819$	$K = 58$	$KC = 10{,}55$
Zinkspath	($ZnO\,CO_2$)	$C = 0{,}1712$	$K = 62{,}6$	$KC = 10{,}71$
Weissbleierz	($PbO\,CO_2$)	$C = 0{,}0814$	$K = 133{,}5$	$KC = 10{,}86$

Die Schwankungen in den Produkten $K . C$ werden durch kleine Verschiedenheiten in den specifischen Wärmen, herrührend von kleinen Verunreinigungen der untersuchten Stoffe, bedingt, wie man daraus ersieht, dass die aus den angeführten Mittelwerthen der Produkte berechneten specifischen Wärmen von den beobachteten durchschnittlich erst in der dritten Decimale abweichen.

Seit Dulong und Petit gezeigt hatten, dass die specifischen Wärmen der festen Körper mit der Temperatur sich ändern, musste die exakte Gültigkeit dieser Gesetze bezweifelt werden, da die Atomgewichte der Körper unveränderliche Constanten sind, die specifische Wärme aber verschieden je nach der Temperatur, bei welcher sie bestimmt wird. Deshalb, und weil die Versuche von Dulong und Petit sich nur über eine geringe Anzahl von einfachen Körpern erstreckten, nahm Regnault die Frage wieder auf[1]). Derselbe schloss aus seinen ausgedehnten Versuchen, dass das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht der Elemente, das wir mit Kopp[2]) kurz die Atomwärme der Körper nennen wollen, in der That nicht durchaus constant sei, dass aber das Produkt zwischen so engen Grenzen eingeschlossen sei, dass man das Dulong'sche Gesetz als gültig ansehen müsse. Die Schwankungen in den Zahlen sollen dann daher rühren, dass die specifische Wärme einer Substanz nicht allein von ihrem Atomgewicht abhängt, sondern auch von dem molekularen Zustande derselben, und ausserdem glaubt Regnault, dass das Gesetz strenge nur für die specifische Wärme bei constantem Volumen gelte, dass somit ein Theil der Schwankungen aus der Verschiedenheit der Ausdehnungswärme herrühre.

1) *Regnault,* Ann. de chim. et de phys. T. LXXVIII. Poggend. Ann. Bd. LI. Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVI u. XLVI. Poggend. Ann. Bd. XCVIII. Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. LXIII.

2) *Kopp,* Liebig's Annalen. 3. Supplementband 1864 u. 1865.

In einer Beziehung weichen jedoch die Resultate Regnault's von denen Dulong's ab; mit Zugrundelegung der damals angenommenen Atomgewichte ergab sich nämlich nicht für alle Elemente als Atomwärme die von Dulong gefundene Zahl 3,027 oder nach Regnault's Bestimmungen 3,14, sondern für 11 der untersuchten Elemente fand sich im Mittel die Atomwärme gleich 6,4, also ungefähr doppelt so gross, es sind das Antimon, Arsen, Brom, Gold, Jod, Kalium, Lithium, Natrium, Phosphor, Silber, Wismuth. Für den Kohlenstoff schliesslich ergab sich mit dem damals angenommenen Atomgewicht 6 die Atomwärme zu 1,565, also gleich der Hälfte der von Dulong gefundenen Atomwärme der Elemente, und zwar unter der Voraussetzung, dass die specifische Wärme des Kohlenstoffs gleich jener der thierischen Kohle, gleich 0,2608 angenommen wird. Die für die Kohle in andern Zuständen gefundenen specifischen Wärmen geben noch kleinere Atomwärmen, die des Diamantes 0,1469 liefert sie gleich 0,88, also etwa gleich 0,25 der Dulong'schen Zahl.

Von der Annahme ausgehend, dass dem Dulong'schen Gesetze allgemeine Gültigkeit zukomme, glaubte nun Regnault, dass man die Atomgewichte der Elemente in der Weise annehmen müsse, wie sie dem Dulongschen Gesetze entsprächen, dass man also das Atomgewicht der Kohle verdoppeln, dasjenige der 11 oben erwähnten Substanzen halbiren müsse. Für eine Reihe dieser Körper liessen sich in der That mehrere Gründe auch chemischer Natur anführen, welche eine Aenderung der Atomgewichte in jenem Sinne rechtfertigten [1]), indess hat die Chemie überwiegende Gründe gefunden, die Vorschläge Regnaults nicht zu acceptiren.

Für die meisten der Elemente verschwindet aber der Unterschied der Atomwärmen, welcher mit den von Regnault angenommenen Atomgewichten sich ergab, mit Zugrundelegung der jetzt von den Chemikern angenommenen Werthe der Atomgewichte, welche sich auf das im nächsten Kapitel zu besprechende Avogrado'sche Gesetz stützen, nach welchem unter den Atomgewichten der Elemente die relativ kleinsten Mengen zu verstehen sind, welche in gleichen Volumen ihrer gas- oder dampfförmigen Verbindungen enthalten sind, oder von welchen die in solchen Volumen enthaltenen Mengen Multipla nach den kleinsten Zahlen sind. Für solche Elemente, für welche die Dampfdichte ihrer Verbindungen noch nicht bestimmt werden konnte, dient dann zur Feststellung der Atomgewichte die Annahme, dass in isomorphen Verbindungen die Mengen der sich correspondirenden Elemente im Verhältniss der Atomgewichte der letztern stehen [2]). Geht man von den auf Grund dieser Sätze jetzt von den Chemikern festgestellten Atomgewichten, welche wir im ersten Bande p. 168 mitgetheilt haben, aus, so wird für die meisten der untersuchten Elemente die Atomwärme nahezu gleich 6,4, wie folgende Tabelle nach der Zusammenstellung von Kopp [3]) ergibt. In dieselbe sind nicht nur die Beobachtungen von Regnault, sondern auch diejenigen von Dulong und Petit, Kopp und einigen andern aufgenommen.

---

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XXVI.
2) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband p. 307.
3) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband p. 290 ff.

Tabelle der Atomwärmen der Elemente.

Namen der Elemente	Specifische Wärme C	Beobachter	Atomgewicht K	Atomwärme $K.C$
Aluminium	0,2143	Regnault	27,4	5,87
Antimon	0,0507	Dulong u. Petit	122	6,20
	0,0508	Regnault		6,20
	0,0523	Kopp		6,38
Arsen	0,0814	Regnault	75	6,11
	0,0830	Wüllner [1])		6,23
	0,0822	Neumann [2])		6,16
Blei	0,0314	Regnault	207	6,50
Brom	0,0843	„	80	6,74
Cadmium	0,0567	„	112	6,35
Calcium	0,1704	Bunsen [3])	40	6,81
Eisen	0,1138	Regnault	56	6,37
Gold	0,0324	„	197	6,38
Indium	0,0569	Bunsen [3])	113,4	6,45
Jod	0,0541	Regnault	127	6,87
Iridium	0,0326	„	198	6,45
Kalium	0,1655	„	39,1	6,47
Kobalt	0,1067	„	58,8	6,27
Kupfer	0,0935	„	63,4	5,93
	0,0952	„		6,04
	0,0930	Kopp		5,90
Lithium	0,9408	Regnault	7	6,59
Magnesium	0,2499	„	24	6,00
	0,2450	Kopp		5,88
Mangan	0,1217	Regnault	55	6,69
Molybdän	0,0722	„	96	6,93
Natrium	0,2934	„	23	6,75
Nickel	0,1092	„	58,8	6,42
Osmium	0,0311	„	199,2	6,20
Palladium	0,0593	„	106,6	6,32
Platin	0,0324	„	197,4	6,40
Quecks. f. v. —78—40^0	0,0319	„	200	6,38
Quecksilber flüssig	0,0332	„	200	6,64
Rhodium	0,0580	„	104,4	6,06
Ruthenium	0,0611	Bunsen [3])	104	6,36
Sel. am. v. —27 bis 8^0	0,0746	Regnault	79,4	5,92
Sel. am. v. 38^0 bis 18^0.	0,0953	Wüllner [4])		7,57

1) *Wüllner* und *Bettendorff*, Poggend. Ann. Bd. CXXX.
2) *Neumann's* Versuche sind mitgetheilt von *Pape*, Poggend. Ann. Bd. CXXVI.
3) *Bunsen*, Poggend. Ann. Bd. CXLI.
4) *Wüllner* und *Bettendorff* a. a. O.

Namen der Elemente	Specifische Wärme C	Beobachter	Atomgewicht K	Atomwärme $K.C$
Sel. kryst. v. 98—20	0,0762	Regnault	79,4	6,05
Sel. kryst. v. 65—18	0,0840	Wüllner[1])		6,67
desgl.	0,0860	Neumann[2])		6,83
Silber	0,0570	Regnault	108	6,16
Tellur	0,0474	"	128	6,07
Thallium	0,0336	"	204	6,85
Wismuth	0,0308	"	210	6,47
Wolfram	0,0334	"	184	6,15
Zink	0,0956	"	65,2	6,23
Zinn	0,0562	"	118	6,63
	0,0548	Kopp		6,43
	0,0559	Bunsen		6,59

Ueberblickt man die in vorstehender Tabelle zusammengestellten Atomwärmen der meisten festen Elemente, so sieht man in der That, wie die Werthe derselben von dem Mittel 6,38 so wenig abweichen, dass man für dieselben das Dulong'sche Gesetz als gültig ansehen kann. Sehen wir von der specifischen Wärme des amorphen Selens ab, welche wahrscheinlich wegen der schon in niedriger Temperatur beginnenden Erweichung des Selens zu gross ist, so erklären sich selbt die grössten Schwankungen durch kleine Verschiedenheiten in den specifischen Wärmen, welche durch Verunreinigungen der untersuchten Substanz allenfalls bedingt sein können. So würde für das Aluminium mit der Atomwärme 6,38 berechnet die specifische Wärme anstatt 0,2143 gleich 0,2328, für das Molybdän wird sie 0,0665 anstatt 0,0722.

Für einige andere Elemente findet indess diese Uebereinstimmung mit dem Dulong'schen Gesetze auch unter Annahme der neuern Atomgewichte nicht statt, es sind Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Silicium. Folgende Tabelle enthält die sämmtlichen für diese Elemente gefundenen Werthe[3]).

Namen der Elemente	Specifische Wärme C	Beobachter	Atomgewicht K	Atomwärme $K.C$
Bor amorph.	0,254	Kopp	10,9	2,77
" graphitartig . .	0,235	Regnault		2,56
" krystallisirt . .	0,230	Kopp		2,51
" " . .	0,225—0,262	Regnault		2,45—2,86
Kohlenstoff: Thierkohle	0,2608	"	12	3,13

1) *Wüllner* und *Bettendorff* a. a. O.
2) *Neumann* a. a. O.
3) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband p. 290 u. 291.

Namen der Elemente	Specifische Wärme C	Beobachter	Atom-gewicht K	Atomwärme $K.C$
Holzkohle	0,241	Regnault	12	2,89
Gaskohle	0,2036	„		2,45
„	0,2019	Wüllner		2,42
„	0,185	Kopp		2,22
Graphit natürl. . .	0,2018	Regnault		2,42
„ „ . . .	0,1935	Wüllner		2,34
„ „ . . .	0,174	Kopp		2,09
Hochofengraphit . .	0,1970	Regnault		2,36
„ . . .	0,1941	Wüllner		2,33
„ . . .	0,166	Kopp		1,99
Diamant	0,1469	Regnault		1,76
„	0,1468	Wüllner		1,76
„	0,1437	F. Weber[1])		1,72
Phosphor gelb				
zwischen 36° u. 13°	0,202	Kopp	31	6,26
„ 30° u. 7°.	0,1895	Regnault		5,87
„ 7° u. — 21°.	0,1788	Person[2])		5,54
„ 10° u. — 78°.	0,1740	Regnault		5,39
Rother Phosphor . .	0,1698	„		5,26
Schwefel	0,1880	Dulong u. Petit	32	6,02
frisch geschmolzen .	0,1844	Regnault		5,90
nach 2 Monaten . .	0,1803	„		5,77
„ 2 Jahren . . .	0,1764	„		5,64
natürl. kryst. . . .	0,1776	„		5,68
„ „ . . .	0,163	Kopp		5,22
Silicium graphitart.	0,181	„	28	5,07
krystallisirt	0,165	„		4,62
„	0,164—0,179	Regnault		4,68—5,01
geschmolzen	0,138	Kopp		3,86
„	0,156—0,175	Regnault		4,37—4,90

Mit Ausnahme der beiden ersten für Schwefel und Phosphor angegebenen Werthe sind sämmtliche in dieser Tabelle gegebenen Atomwärmen so viel zu klein gegen den Werth 6,38, dass auch eine annähernde Uebereinstimmung derselben mit dem Dulong'schen Gesetze nicht mehr angenommen werden kann. Die für Phosphor und Schwefel gegebenen Atomwärmen 6,26 und 6,02 resp. 5,90 sind aber offenbar nicht die diesen Körpern entsprechenden, da der Phosphor bei dem diese Zahl ergebenden Versuche zu nahe an seine Schmelztemperatur und der Schwefel zu nahe an die Temperatur erhitzt ist, bei welcher der Uebergang des prismatischen in octaedrischen Schwefel eintritt.

1) *F. Weber*, Poggend. Ann. CXLVII. Mittlere zwischen 0° und 100°.
2) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI.

Will man nun nicht annehmen, dass das Atomgewicht dieser Substanzen ein anderes sei, als bis jetzt angenommen wird, so muss man darauf verzichten, das Dulong'sche Gesetz als ein allgemein gültiges anzunehmen. Gerade für diese 5 Elemente kann nun aber nach den übereinstimmenden Werthen, welche sich für das Atomgewicht aus den Dampfdichten der gasförmigen Verbindungen ergeben, an der Richtigkeit der Atomgewichtszahlen nicht gezweifelt werden, und deshalb nimmt Kopp an, dass das Dulong'sche Gesetz nicht allgemein gültig sei, dass vielmehr den Atomwärmen der Elemente verschiedene Werthe zukommen können.

Wir haben bisher das Dulong'sche Gesetz nur als ein rein empirisches aufgefasst, es fragt sich jetzt, welche theoretische Bedeutung dasselbe besitzt, und ob aus dieser sich ein Fingerzeig dafür ergibt, ob man dasselbe als allgemein gültig anzusehen habe, ob man also jene Ausnahme auf eine mangelhafte Bestimmung der Atomgewichte zurückzuführen habe oder nicht.

Die specifische Wärme ist jene Wärmemenge, welche die bei der Temperaturerhöhung von 1^0 bei der Gewichtseinheit einer Substanz nöthige innere und äussere Arbeit leistet und die in dem Körper wirklich vorhandene Wärme um einen gewissen Betrag erhöht. Bezeichnen wir die specifische Wärme, wie sie obigen Zahlen zu Grunde liegt, mit c_p, so können wir in der Bezeichnungsweise des vorigen Paragraphen setzen

$$dQ = c_p\, dt = d\,H + A\, d\,J + Ap\, dv$$

oder, wenn wir wegen des äusserst geringen Werthes der äussern Arbeit das letzte Glied vernachlässigen, können wir setzen

$$c_p\, dt = d\,H + A\,d\,J.$$

Für die Temperaturerhöhung des Gewichtes m eines Körpers ergibt sich daraus

$$m\,.\,c_p\, dt = m\,.\,d\,H + m\,A\,.\,dJ.$$

Bezeichnen wir nun die irgend einer Temperatur entsprechenden Werthe von H und J mit H_0 und J_0 und die der 1^0 höhern Temperatur entsprechenden Werthe mit H_1 und J_1, so wird

$$m\,.\,c_p = m\,(H_1 - H_0) + m\,A\,(J_1 - J_0).$$

In dieser Gleichung bedeutet H_1 und H_0 die in der Gewichtseinheit der Substanz bei den beiden Temperaturen wirklich vorhandene Wärmemenge, welche durch die lebendige Kraft der Molekularbewegung gegeben ist. Welches nun auch die Geschwindigkeit der einzelnen Atome des Körpers sein mag, so können wir die irgend einer Temperatur entsprechende lebendige Kraft der Molekularbewegung darstellen durch das Produkt aus dem Quadrate eines mittlern Werthes dieser Geschwindigkeit in die halbe Masse der in der Gewichtseinheit enthaltenen Atome. Bezeichnen wir nun den Zuwachs, welchen das Quadrat dieses mittlern Werthes der Geschwindigkeit bei der Temperaturerhöhung um 1^0 erfährt, mit u^2, das Gewicht der einzelnen Atome mit K, die in der Gewichtseinheit enthaltene Zahl der Atome mit n, so ist

$$H_1 - H_0 = A\,.\,\frac{n\,.\,K}{2g}\cdot u^2,$$

somit

$$m \cdot c_p = A \left\{ \frac{m n K}{2g} u^2 + m (J_1 - J_0) \right\}.$$

Für die Gewichtsmenge m' eines zweiten Körpers, dessen specifische Wärme gleich c'_p ist, erhalten wir dann in gleicher Weise

$$m' \cdot c'_p = A \left\{ \frac{m' n' K'}{2g} u'^2 + m' (J'_1 - J'_0) \right\},$$

worin die einzelnen Zeichen dieselbe Bedeutung haben wie in der vorigen Gleichung; dieselben sind accentuirt, um anzudeuten, dass sie sich auf einen andern Körper beziehen. Die beiden Ausdrücke geben die für die verschiedenen Substanzen zu der gleichen Temperaturerhöhung um 1^0 erforderliche Wärmemenge. Da nun, wie wir sahen, die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der Molekularbewegung proportional ist, so entspricht eine gleiche Temperaturerhöhung auch einer gleichen Vermehrung der mittlern lebendigen Kraft der Atome, oder es ist

$$K u^2 = K' u'^2.$$

Wählen wir nun das Gewicht der zweiten Substanz so, dass dasselbe einer gleichen Anzahl Atome entspricht, dass also $m' n' = mn$ wird, so werden die ersten Glieder auf der rechten Seite der Gleichung einander gleich, oder mit andern Worten, der wahre Wärmezuwachs in zwei Substanzen ist bei gleicher Temperaturerhöhung dann derselbe, wenn sich die Gewichte der verglichenen Substanzen verhalten wie die Atomgewichte. Bezeichnen wir nun auch hier wieder die Zunahme des wirklichen Wärmeinhalts in der Gewichtseinheit einer Substanz als die wahre Wärmecapacität, so gelangen wir zu dem Satze, dass die Produkte aus der wahren Wärmecapacität und dem Atomgewichte der Elemente eine constante Grösse seien, ein Satz, der von dem Dulong'schen Gesetze sich nur dadurch unterscheidet, dass er sich nur auf die Vermehrung der wirklichen Wärme, also der lebendigen Kraft der Molekularbewegung bezieht. Würde demnach bei constantem Volumen die innere Arbeit in den festen Körpern gleich Null sein, so würde sich das Dulong'sche Gesetz als eine nothwendige Folge der mechanischen Wärmetheorie ergeben, und die Schwankungen und Unregelmässigkeiten in den gefundenen Atomwärmen müssten einer mangelhaften Bestimmung der specifischen Wärmen oder der Atomgewichte zugeschrieben werden. Dem ist jedoch, wie wir wissen, nicht so, die innere Arbeit ist auch bei constantem Volumen bei allen nicht gasförmigen Körpern keineswegs gleich Null, und je nach dem Werthe der innern Arbeit kann die specifische Wärme sehr verschieden sein, wie sich das ja bei der Vergleichung der specifischen Wärmen einer und derselben Substanz im festen und flüssigen Zustande ergibt. Deshalb kann auch von Seiten der Theorie das Dulong'sche Gesetz nicht als ein nothwendiges gefordert werden.

Wenn das Dulong'sche Gesetz sich erfahrungsgemäss als ein allgemein gültiges herausstellte, so würde aus demselben folgen, dass für eine gleiche Atomzahl der verschiedenen Elemente bei gleicher Temperaturerhöhung die innere Arbeit auch dieselbe sei. Denn bezeichnen wir die wahre Wärmecapacität eines Elementes mit h, so erhalten wir, wenn K das Atomgewicht bedeutet,

$$K c_p = K \, . \, h + K (J_1 - J_0)$$

und für ein zweites Element

$$K' c'_p = K' h' + K' (J'_1 - J'_0).$$

Da nun

$$K c_p = K' c_p; \; Kh = K' h',$$

so folgt auch

$$K (J_1 - J_0) = K' (J'_1 - J'_0).$$

Aus der annähernden Gültigkeit des Dulong'schen Gesetzes ergibt sich somit auch für die meisten Elemente diese annähernde Gleichheit der innern Arbeit, so dass es in der That auffallend erscheinen muss, dass einige wenige Elemente einen von demjenigen der übrigen so sehr verschiedenen Werth für die Atomwärmen liefern, eigentlich nur drei, Bor, Kohlenstoff und Silicium; denn für Schwefel und Phosphor ist der Unterschied der Atomwärmen von denen der übrigen nicht so gross, dass auch für diese die annähernde Gleichheit der innern Arbeit nicht noch anzunehmen wäre. Wir werden am Schlusse dieses Paragraphen die Erklärung von Kopp[1]) für dieses eigenthümliche Verhalten kurz andeuten.

Während so die allgemeine Gültigkeit des Dulong'schen Gesetzes sich nicht bestätigt hat, ist das Neumann'sche Gesetz durch die spätern Untersuchungen von Regnault[2]), Pape[3]) und besonders von Kopp[4]) bestätigt und erweitert worden. Auch für die Verbindungen gilt das Gesetz nur insoweit, wie für die meisten Elemente, es zeigt sich auch hier nur eine angenäherte Gleichheit der Atomwärmen für die aus einer gleichen Anzahl Atomen zusammengesetzten chemisch ähnlichen Substanzen. Wir begnügen uns damit, um die Allgemeinheit des Gesetzes zu zeigen, in der folgenden Tabelle die hauptsächlichsten der von Regnault untersuchten Verbindungen zusammenzustellen; dabei ist nur zu bemerken, dass die Formeln der Verbindungen nicht in der Schreibweise von Regnault, sondern entsprechend den neu angenommenen Atomgewichten so geschrieben sind, wie sie von der neuern Chemie angenommen werden.

Substanzen	Specifische Wärme C	Atomgewicht K	Atomwärme $K \, . \, C$
	I. Oxyde RO.		
Magnesia	0,24394	40	9,76
Manganoxydul	0,15701	71	11,14
Nickeloxydul, stark geglüht	0,15880	74,8	11,87
Kupferoxyd	0,14201	79,4	11,27
Zinkoxyd	0,12480	81,2	10,13

1) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband.
2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. I. Poggend. Ann. Bd. LIII.
3) *Pape*, Poggend. Ann. Bd. CXX u. CXXII.
4) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband.

Substanzen	Specifische Wärme C	Atomgewicht K	Atomwärme $K.C$
Quecksilberoxyd	0,05179	216	11,19
Bleioxyd	0,05119	223	11,41
		Mittel	10,93
	II. Oxyde $R_2\,O_3$.		
Eisenoxyd	0,17000	160	27,2
Chromoxyd	0,17960	152,4	27,4
Arsenige Säure	0,12768	198	25,3
Antimonoxyd	0,09009	292	26,3
Wismuthoxyd	0,06053	468	28,3
		Mittel	26,9
	III. Oxyde $R\,O_2$.		
Zinnsäure	0,09326	150	14,0
Titansäure	0,17032	82	14,0
		Mittel	14,0
	IV. Oxyde $R\,O_3$.		
Wolframsäure	0,07983	232	18,5
Molybdänsäure	0,13240	144	19,1
		Mittel	18,8
	V. Schwefelmetalle $R\,S$.		
Schwefeleisen	0,13570	88	11,9
Schwefelnickel	0,12813	90,8	11,6
Schwefelkobalt	0,12512	90,8	11,4
Schwefelzink	0,12303	97,2	12,0
Schwefelzinn	0,08365	150	12,6
Schwefelquecksilber	0,05117	232	11,9
Schwefelblei	0,05086	239	12,2
		Mittel	11,94
	VI. Schwefelmetalle $R\,S_2$.		
Schwefeleisen	0,13009	120	15,6
Schwefelmolybdän	0,10670 (Neumann)	160	17,1
Schwefelzinn.	0,11932	182	21,7
		Mittel	18,1
	VII. Chlormetalle $R\,Cl$.		
Kupferchlorür	0,13827	98,9	13,7
Quecksilberchlorür	0,05205	235,5	12,3
Chlorkalium	0,17295	74,6	12,9
Chlorlithium	0,28331	42,5	12,0

Substanzen	Specifische Wärme C	Atomgewicht K	Atomwärme $K.C$
Chlornatrium	0,21401	58,5	12,5
Chlorsilber	0,09109	143,5	13,1
		Mittel	12,75

VIII. Chlormetalle RCl_2.

Chlormagnesium	0,19460	95	18,5
Chlorcalcium	0,16420	111	18,2
Chlorstrontium	0,11990	158,6	19,0
Chlorbarium	0,08957	208	18,6
Chlorzink	0,13618	136,2	18,6
Chlorzinn	0,10161	189	19,2
Quecksilberchlorid	0,06889	271	18,7
Chlorblei	0,06641	278	18,5
Chlormangan	0,14250	126	18,0
		Mittel	18,66

IX. Jodmetalle RJ.

Kupferjodür	0,06869	190,4	13,1
Quecksilberjodür	0,03949	327	12,9
Jodnatrium	0,08683	150	13,7
Jodkalium	0,08191	166,1	13,0
Jodsilber	0,06159	235	14,5
		Mittel	13,42

X. Jodmetalle RJ_2.

Quecksilberjodid	0,04197	454	19,1
Jodblei	0,04267	461	19,7
		Mittel	19,4

Salze.

XI. Salpetersaure Salze RNO_3.

Salpetersaures Kali	0,23875	101,1	24,1
„ Natron	0,27821	85	23,6
„ Silberoxyd	0,14352	170	24,4
		Mittel	24,03

XII. Salpetersaure Salze RN_2O_6.

Salpetersaures Blei	0,01100	331	36,4
„ Baryt	0,15228	261	39,8
„ Strontian	0,1810	211,6	38,3
		Mittel	38,17

Substanzen	Specifische Wärme C	Atomgewicht K	Atomwärme $K.C$
XIII. Schwefelsaure Salze RSO_4.			
Schwefelsaures Bleioxyd	0,08723	303	26,4
„ Baryt	0,11285	233	26,3
„ Strontian	0,14279	183,6	26,2
„ Kalk	0,19656	136	26,7
„ Magnesia	0,22159	120	26,6
		Mittel	26,44
XIV. Schwefelsaure Salze R_2SO_4.			
Schwefelsaures Kali	0,10910	174,2	33,1
„ Natron	0,23115	142	32,8
		Mittel	32,95
XV. Kohlensaure Salze RCO_3.			
Kohlensaurer Baryt	0,11038	197	21,7
„ Strontian	0,14483	147,6	21,3
Kalkspath	0,20858	100	20,8
Arragonit	0,20850	100	20,8
Marmor, weisser	0,21585	100	21,6
„ grauer	0,20989	100	21,0
Kreide	0,21485	100	21,5
Kohlensaures Eisenoxydul	0,19345	116	22,4
		Mittel	21,39
XVI. Kohlensaure Salze R_2CO_3.			
Kohlensaures Kali	0,21623	138,2	29,9
„ Natron	0,27275	106	28,9
„ Rubidium	0,123	230,8	28,4
		Mittel	29,07

Die hier für 16 Gruppen von chemischen Verbindungen mitgetheilten Zahlen bestätigen das Neumann'sche Gesetz auf das ausreichendste, es zeigt sich allgemein, dass die Atomwärmen von chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern dieselben sind.

Ausser diesen chemischen Verbindungen hat Regnault auch eine Anzahl Metalllegirungen untersucht, deren Bestandtheile sich verhielten wie die Atomgewichte der Metalle, aus denen sie zusammengesetzt waren, oder wie Vielfache derselben. Für die specifischen Wärmen derselben fand er folgendes einfache Gesetz: Bei einem hinreichend grossen Abstande von ihrem Schmelzpunkte haben die Legirungen eine specifische Wärme, welche genau das Mittel ist aus den specifischen Wärmen ihrer Bestandtheile. Besteht demnach eine Legirung aus dem Gewichte K_1 eines Metalles von der specifischen Wärme c_1 und einem Gewichte K_2 eines Metalles, dessen

specifische Wärme c_2 ist, so ist die specifische Wärme c der Legirung gegeben durch die Gleichung

$$c = \frac{K_1 c_1 + K_2 c_2}{K_1 + K_2}.$$

Verhalten sich die Gewichte K_1 und K_2 wie die Atomgewichte der Metalle oder wie Multipla derselben, und nennen wir, gerade wie bei den chemischen Verbindungen, die Summe der Atomgewichte der Bestandtheile das Atomgewicht der Legirung, so können wir den Satz, entsprechend der Form obiger Gleichung,

$$(K_1 + K_2)\, c = K_1 c_1 + K_2 c_2$$

auch dahin aussprechen, dass die Atomwärme einer Legirung gleich ist der Summe der Atomwärmen der Bestandtheile.

Folgende Tabelle enthält die von Regnault beobachteten Werthe der specifischen Wärmen von Legirungen, die nach der obigen Formel berechneten specifischen Wärmen, sowie die beobachteten und berechneten Atomwärmen. Die Legirungen sind geschrieben mit ihren chemischen Formeln.

Legirungen	Specifische Wärmen c beobachtet	Specifische Wärmen c berechnet	Atomgewicht $K_1 + K_2$	Atomwärmen beobachtet $(K_1 + K_2)\, c$	Atomwärmen berechnet $K_1 c_1 + K_2 c_2$
$PbSn$	0,04073	0,04026	325	13,23	13,13
$PbSn_2$	0,04506	0,04447	443	19,96	19,76
$PbSb$	0,03880	0,03885	329	12,78	12,88
$BiSn$	0,04000	0,03990	328	13,12	13,10
$BiSn_2$	0,04504	0,04420	446	20,08	19,73
$BiSn_2Sb$	0,04621	0,04561	568	26,25	25,93
$BiSn_2SbZn_2$	0,05657	0,05496	698,4	39,51	38,42.

Die nahe Uebereinstimmung der zweiten und dritten sowie der fünften und sechsten Columne beweist den Regnault'schen Satz ausreichend, sie zeigt somit, dass die Atomwärme der Metalle ungeändert bleibt, wenn sie mit andern sich legiren.

Lange hat man vergeblich versucht[1]), eine ähnliche Beziehung zwischen der Atomwärme einer Verbindung und jener der sie zusammensetzenden Elemente aufzufinden; es gelang indess nicht, so lange man die allgemeine Gültigkeit des Dulong'schen Gesetzes für alle Elemente im festen Zustande annahm. Erst Kopp[2]) gelang es, indem er von der allgemeinen Gültigkeit dieses Gesetzes absah, und für die verschiedenen Elemente eine verschiedene Atomwärme für möglich annahm, den Nachweis zu liefern, dass für die chemischen Verbindungen derselbe Satz gelte, welchen Regnault für die Legirungen aufgestellt hatte, dass also die Atomwärme einer Verbindung gleich ist der Summe der Atomwärmen der sie zusammensetzenden Elemente.

---

1) Man sehe über die verschiedenen Versuche die Abhandlung von *Kopp* im 3. Supplementband von Liebig's Ann. p. 14ff.

2) *Kopp*, Liebig's Ann. 3. Supplementband.

Für die Schwefelmetalle der obigen Zusammenstellung ergibt sich der Satz unmittelbar. Für die nach der Form RS zusammengesetzten Schwefelmetalle fanden wir die Atomwärme im Mittel gleich 11,94. Für die Atomwärme der Metalle erhielten wir im Mittel die Zahl 6,4; ziehen wir dieselbe von der Atomwärme der Schwefelmetalle ab, so erhalten wir 5,54, eine Zahl, welche von der von Regnault für den natürlichen Schwefel gefundenen, 5,68, nur sehr wenig abweicht. Für die Schwefelmetalle RS_2 erhielten wir im Mittel die Zahl 18,1; ziehen wir von derselben 6,4 ab, so erhalten wir 11,7 = 2 . 5,85, also wieder die Atomwärme des Schwefels.

Für die Atomwärme der Jodmetalle RJ erhalten wir nach dem Kopp'schen Satze, da Jod dem Dulong'schen Gesetze folgt, 2 . 6,4 = 12,8 und für die Jodmetalle RJ_2 3 . 6,4 = 19,2. Die von Regnault für diese Verbindungen gefundenen Zahlen waren für RJ 13,4, für RJ_2 19,4.

Unter Annahme dieses Satzes von Kopp kann man nun auch die Atomwärmen solcher Körper bestimmen, deren specifische Wärme man im freien Zustande nicht untersuchen kann, oder für den festen Zustand solcher Substanzen, welche im freien Zustande gasförmig sind.

Auf diese Weise erhalten wir die Atomwärme des festen Sauerstoffs aus der für die Oxyde RO gefundenen Atomwärme 10,93 zu 10,93 — 6,4 = 4,53, aus der für die Oxyde R_2O_3 gefundenen Zahl 26,9 zu 26,9 — 12,8 = 14,1 = 3 . 4,70, aus der für die Oxyde RO_2 gefundenen Zahl 14,0 — 6,4 = 7,6 = 2 . 3,8, aus der für die Oxyde RO_3 gefundenen Zahl 18,8 zu 18,8 — 6,4 = 12,2 = 3 . 4,1, im Mittel also zu 4,2. Mit diesem Mittel würden die Atomwärmen nach dem Kopp'schen Satze berechnet RO = 10,6, R_2O_3 = 25,4, RO_2 = 14,6, RO_3 = 18,8.

Aus dem für die schwefelsauren Salze RSO_4 gefundenen Werthe der Atomwärmen 26,44 ergibt sich die des festen Sauerstoffes zu 26,44 — 6,4 — 5,6 = 14,44 = 4 . 3,61, aus dem Werthe für R_2SO_4 = 32,95 zu 32,95 — 12,8 — 5,6 = 14,55 = 4 . 3,64; aus dem für die kohlensauren Salze RCO_3 gefundenen Werthe 21,39, wenn wir als Atomwärme des Kohlenstoffes jene des Diamants 1,8 einsetzen, zu 21,39 — 6,4 — 1,8 = 13,19 = 4 . 4,39; aus dem für die kohlensauren Salze R_2CO_3 gefundenen Werthe schliesslich ergibt sich der Werth 4,8. Wie man sieht, schwankt die Atomwärme des Sauerstoffs zwischen 3,6 und 4,8; Kopp setzt dieselbe im Mittel aus allen Bestimmungen gleich 4.

Die Atomwärme des Chlor im festen Zustande ergibt sich aus jener der Chlormetalle RCl zu 6,4, aus jener der Chlormetalle RCl_2 zu 6,13, so dass also das Chlor in seinen Verbindungen eine dem Dulong'schen Gesetze entsprechende Atomwärme zeigt. Für die chlorsauren Salze $RClO_3$ würde sich darnach die Atomwärme unter Annahme des Kopp'schen Satzes ergeben zu 24,8, nach den Versuchen von Regnault ergibt sich dieselbe für $KClO_3$ zu 25,7, nach der Bestimmung von Kopp gleich 23,8. Die specifische Wärme des chlorsauren Kalis ergibt sich aus der berechneten Atomwärme zu $\frac{24,8}{122,6} = 0,2023$, nach der Beobachtung von Regnault ist sie 0,2096, nach jener von Kopp 0,194.

In ähnlicher Weise findet dann Kopp, dass in wasserhaltigen Verbindungen die Atomwärme des Wassers H_2O mit derjenigen des Eises gleich ist, welche nach dem von Regnault gefundenen Werthe der specifischen

Wärme des Eises 0,474, gleich 8,5 ist. Die hiernach berechneten Atomwärmen einer Anzahl wasserhaltiger schwefelsaurer Salze zusammengestellt mit den beobachteten zeigt folgende kleine Tabelle.

Formel der Salze	Atomwärme berechnet	Atomwärme beobachtet	
$R\,SO_4$	27,8	26,44	nach Regnault
$R\,SO_4 + H_2\,O$	36,3	36,1	„ Pape
$R\,SO_4 + 2\,H_2\,O$	44,8	44,5	„ Pape und Kopp
$R\,SO_4 + 3\,H_2\,O$	53,3	50,9	„ Pape
$R\,SO_4 + 5\,H_2\,O$	70,3	74,4	„ Kopp
$R\,SO_4 + 6\,H_2\,O$	78,8	82,3	„ Kopp
$R\,SO_4 + 7\,H_2\,O$	87,3	93,9	„ Kopp.

Wie man sieht, stimmen die berechneten Zahlen mit den beobachteten in einzelnen Fällen fast vollständig überein. Es genüge an diesen Beispielen, um zu erkennen, in wieweit der Kopp'sche Satz in der Erfahrung begründet ist, dass die Atomwärme der Elemente beim Eintritt in chemische Verbindungen ungeändert bleibt, dass somit die Atomwärme der Verbindung gleich ist der Summe der Atomwärmen der Elemente. Eine volle Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Atomwärmen ist nicht zu erwarten, besonders bei den Verbindungen mit hohen Atomgewichten, da eine sehr geringe Unsicherheit in der specifischen Wärme die Atomwärmen sofort merklich ändert. Wir können demnach das Kopp'sche Gesetz ebenso als ein angenähert gültiges ansehen, als das Dulong'sche für die meisten Elemente und das Neumann'sche.

Auf Grund dieses Gesetzes stellt Kopp es als möglich hin, dass das Dulong'sche Gesetz deshalb nicht allgemein gültig sei, weil die bis jetzt als Elemente angesehenen Substanzen nicht wirklich Elemente, sondern zusammengesetzte Körper seien, und zwar in verschiedenem Grade zusammengesetzte. Bei den Verbindungen zeigt sich nämlich, dass einer gleichen Atomzahl auch eine nahezu gleiche Atomwärme entspricht, die um so grösser ist, je grösser die Atomzahl ist. Nimmt man deshalb an, dass die sogenannten Elemente zusammengesetzt seien, so würde denjenigen Elementen, welche dieselbe Atomwärme haben, auch eine gleiche Anzahl elementarer Atome entsprechen, die Zahl der das Atom des Elements zusammensetzenden Elementaratome würde aber um so geringer sein, je kleiner die Atomwärme ist, der Kohlenstoff würde darnach die am wenigst zusammengesetzten Atome haben.

Der Kopp'sche Satz, dass die Atomwärme eines Elementes beim Eingehen in Verbindungen ungeändert bleibe, kann nach der vorhin besprochenen Bedeutung der Atomwärme nur als ein empirischer bezeichnet werden, da die specifische Wärme ausser der wahren Wärmecapacität auch noch die innere Arbeit enthält. Denn nach dem im vorigen Paragraph besprochenen Satze von Clausius, nach welchem der wahre Wärmeinhalt eines Körpers nur von seiner Temperatur abhängig, oder die wahre Wärmecapacität constant ist, besteht der Satz von Kopp eigentlich nur für die wahren Wärmecapacitäten und für diese ist er, ebenso wie der Dulong'sche Satz,

eine unmittelbare Folge der Proportionalität zwischen Temperatur und lebendiger Kraft der Molekularbewegung. Der Satz von Kopp kann dann nur annähernd gültig sein, soweit eben die innere bei der Temperaturerhöhung zu leistende Arbeit dieselbe bleibt, wenn die Elemente mit einander verbunden, wie wenn sie frei für sich bestehen.

§. 58.

Specifische Wärme von Lösungen und Mischungen. Im §. 54 haben wir bereits darauf hingewiesen, dass der grössere Werth, den die specifische Wärme einer Substanz im flüssigen Zustande zeigt, als im festen, daher rühre, dass die bei der Temperaturerhöhung im flüssigen Zustande zu leistende innere Arbeit beträchtlich grösser sei als im festen Zustande. Daraus würde sich dann auch ergeben, dass bei den Flüssigkeiten die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme ein viel grösserer Bruchtheil der specifischen Wärme ist als bei festen, somit auch, dass bei den flüssigen Körpern der Werth der specifischen Wärme in viel höherm Maasse durch die innere Arbeit bedingt wird, als bei den festen. Damit stimmt in der That überein, dass für flüssige chemische Verbindungen kein dem Dulong'schen oder Kopp'schen ähnlicher Satz existirt, dass man die Atomwärmen der flüssigen chemischen Verbindungen auch nicht annähernd aus den Atomwärmen der sie zusammensetzenden Bestandtheile berechnen kann.

Selbst für die Mischungen zweier Flüssigkeiten lässt sich im Allgemeinen nicht, wie bei den Metalllegirungen, die specifische Wärme der Mischungen aus jener der Bestandtheile berechnen, wie sich das aus einigen Versuchen von Bussy und Buignet[1]) und besonders aus den ausgedehnten Versuchen ergibt, welche Schüller in meinem Laboratorium über die specifische Wärme von Mischungen angestellt hat[2]).

Schüller wandte zu seinen Versuchen das von mir modificirte Kopp'sche Verfahren an; er bestimmte die specifischen Wärmen der einzelnen Flüssigkeiten innerhalb der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher auch diejenigen der Mischungen bestimmt wurden, und verglich dann die beobachteten specifischen Wärmen mit jener, welche sich unter der Voraussetzung ergibt, dass den einzelnen Flüssigkeiten in der Mischung dieselbe specifische Wärme zukommt, wie wenn man sie für sich erwärmt. Dieselbe ergibt sich aus der Gleichung

$$c = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2}{p_1 + p_2},$$

wenn p_1 und p_2 die Mengen der einzelnen Flüssigkeiten, c_1 und c_2 deren specifische Wärmen bedeuten.

Die von Schüller untersuchten Gemische sind solche von Alkohol mit Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin und Gemische der drei letztern Flüssigkeiten.

Für sämmtliche alkoholhaltige Gemische ergab sich die specifische Wärme stets beträchtlich grösser, als sie unter Annahme der Constanz der specifischen Wärmen nach obiger Gleichung berechnet wurden, ja für mehrere Gemische aus Alkohol und Wasser fand sich übereinstimmend mit

1) *Bussy* und *Buignet*, Comptes Rendus. T. LXIV. p. 330.
2) *Schüller*, Inauguraldissertation. Bonn 1869.

Versuchen von Duprée und Page[1]) die specifische Wärme sogar grösser als diejenige des Wassers. Gleichzeitig ergab sich, dass das Verhältniss zwischen den beobachteten und berechneten specifischen Wärmen sehr verschieden war je nach den Mengenverhältnissen der einzelnen Flüssigkeiten, wie folgende Tabelle der für die Alkohol-Wasser-Gemische gefundenen Werthe zeigt; dieselben gelten für das Temperaturintervall $40^0 - 18^0$.

Gewichtsprocente des Alkohol in der Mischung	Specifische Wärme beobachtet k	Specifische Wärme berechnet c	$\frac{k}{c}$
14,90	1,0391	0,9424	1,1026
20,00	1,0456	0,9227	1,1331
22,56	1,0436	0,9128	1,1433
28,56	1,0354	0,8896	1,1639
35,22	1,0076	0,8638	1,1665
44,35	0,9610	0,8285	1,1599
49,46	0,9162	0,8103	1,1307
49,93	0,9096	0,8061	1,1284
54,09	0,8826	0,7909	1,1159
54,45	0,8793	0,7895	1,1139
58,17	0,8590	0,7751	1,1082
73,90	0,7771	0,7172	1,0771
83,00	0,7168	0,6817	1,0515.

Wie man sieht, nimmt das Verhältniss $k : c$ mit steigendem Alkoholgehalt zunächst rasch zu bis zu einem Maximum, welches etwa bei der 35 Procent Alkohol enthaltenden Mischung liegt, um dann anfangs rasch, später langsamer mit steigendem Alkoholgehalt wieder abzunehmen und sich der Einheit allmählich wieder zu nähern.

Denselben bemerkenswerthen Gang des Quotienten $\frac{k}{c}$ zeigten alle untersuchten alkoholhaltigen Gemische, es mögen, um das zu zeigen, noch die für Alkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemische gefundenen Werthe mitgetheilt werden; dieselben gelten für das Intervall $30^0 - 16^0$ C.

Gewichtsprocente des Alkohol in der Mischung	Specifische Wärme beobachtet k	Specifische Wärme berechnet c	$\frac{k}{c}$
16,04	0,3371	0,3016	1,1177
20,06	0,3560	0,3160	1,1266
30,06	0,3989	0,3517	1,1342
35,00	0,4133	0,3693	1,1164
40,53	0,4237	0,3881	1,0917
48,64	0,4471	0,4162	1,0742
59,30	0,4808	0,4564	1,0535
70,90	0,5138	0,4966	1,0345.

1) *Duprée* und *Page*, Philosophical Magazin. Augustheft 1869.

Auch hier steigt, wie oben, der Quotient $k:c$ rasch zu dem in der Nähe der 30procentigen Mischung liegenden Maximum, um weiter in ähnlicher Weise zu verlaufen, wie bei den Alkohol-Wasser-Gemischen.

Bei den übrigen von Schüller untersuchten Gemischen, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Benzin, Schwefelkohlenstoff-Benzin dagegen fand sich, dass die specifischen Wärmen in den Mischungen dieselben waren, wie in den einzelnen Flüssigkeiten, somit dass die specifischen Wärmen gleich den nach der vorhin angegebenen Gleichung berechneten wurden. So wurden z. B. für die Gemische Chloroform-Benzin folgende Werthe erhalten; dieselben gelten zwischen 35° und 20°.

Gewichtstheile Benzin auf 100 Chloroform	Specifische Wärme beobachtet k	Specifische Wärme berechnet c	$\frac{k}{c}$	$k-c$
24,20	0·2702	0,2700	1,0007	+ 0,0002
50,50	0,2959	0,2959	1,0000	0,0000
75,74	0,3147	0,3136	1,0035	+ 0,0014
97,10	0,3257	0,3252	1,0015	+ 0,0005
196,62	0,3556	0,3563	0,9990	— 0,0007
294,66	0,3727	0,3726	1,0002	+ 0,0001
388,66	0,3793	0,3814	0,9950	— 0,0021.

Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen sind so klein, dass sie vollständig innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen.

Aehnlich wie die alkoholhaltigen Gemische verhalten sich in Bezug auf ihre specifischen Wärmen Lösungen von Salzen in Wasser, mit welchen ebenfalls Schüller in meinem Laboratorium ausgedehnte Versuche angestellt hat[1]), nachdem schon früher Person[2]) einige wenige Lösungen auf ihre specifische Wärme untersucht hatte. Auch bei diesen lässt sich die specifische Wärme nicht unter Annahme der Constanz der specifischen Wärmen der Bestandtheile berechnen.

Berechnet man die specifische Wärme der Lösungen, indem man als jene der Bestandtheile die specifische Wärme des Wassers und des festen Salzes annimmt, so findet man die so berechnete specifische Wärme bald kleiner bald grösser als die beobachtete, ja es kann selbst bei einem und demselben Salze vorkommen, dass bei gewissen Concentrationen die berechnete specifische Wärme kleiner, bei andern dagegen grösser ist als die beobachtete. So finden sich z. B. für Lösungen von schwefelsaurem Natron folgende Werthe, von denen die als berechnet angegebenen Werthe mit der specifischen Wärme des festen schwefelsauren Natrons, welche direkt zu 0,2293 gefunden wurden, berechnet sind.

---

1) *Schüller*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVI.
2) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XXXIII.

Gewicht Salz auf 100 Wasser p	Specifische Wärme beobachtet k	Specifische Wärme berechnet c	$\frac{k}{c}$
10	0,9253	0,9299	0,9950
15	0,8959	0,8995	0,9960
20	0,8704	0,8715	0,9987
25	0,8523	0,8495	1,0076
30	0,8320	0,8221	1,0120
40	0,8074	0,7798	1,0354

Bei Lösungen, welche weniger als 20 Theile Salz auf 100 Wasser enthalten, ist somit $k < c$, bei solchen, die mehr enthalten, $k > c$.

Aehnlich verhalten sich die Lösungen von salpetersaurem Natron. Bei den meisten Lösungen zeigte sich indess $k < c$ und im Allgemeinen nimmt das Verhältniss $k : c$ mit steigendem Procentgehalte ab. In einzelnen Fällen findet sich sogar k so viel kleiner als c, dass man sowohl für das Salz als für das Wasser eine entschiedene Verkleinerung der specifischen Wärme annehmen muss; denn berechnet man unter Annahme einer constanten specifischen Wärme des Wassers die specifische Wärme des flüssigen Salzes nach der Gleichung

$$k = \frac{100 + x \cdot p}{100 + p},$$

so findet man für x negative Werthe, oder es ist:

$$(100 + p)\, k < 100.$$

So ergeben sich z. B. für Kochsalz und Chlorkalium folgende Werthe von $(100 + p) \cdot k$.

Gewicht Salz auf 100 Wasser	Kochsalz k	Kochsalz $(100 + p) k$	p	Chlorkalium k	Chlorkalium $(100 + p) k$
5	0,9306	97,71	4	0,9358	99,40
10	0,8909	97,99	8	0,9140	98,71
15	0,8606	98,69	12	0,8812	98,69
20	0,8304	99,64	16	0,8503	98,63
25	0,8079	100,99	20	0,8195	98,34
30	0,7897	102,66	24	0,7935	98,39
			28	0,7680	98,30
			32	0,7476	98,68

Wie man sieht, bedürfen beim Kochsalz Lösungen, die weniger als 20 Gewichtstheile Salz auf 100 Theile Wasser enthalten, beim Chlorkalium sämmtliche untersuchte Lösungen weniger Wärme zu einer Temperaturerhöhung, als das in der Lösung vorhandene Wasser für sich allein bedarf. In beiden Fällen aber zeigt sich deutlich, dass die specifische Wärme verschieden geändert wird, je nach der Concentration der Lösung. Aehnliches

zeigt sich, wie auch die spätern Versuche von Marignac[1]), J. Thomsen[2]) und Winkelmann[3]) ergeben, in allen Fällen, so dass bei Lösungen ganz allgemein das eintritt, was bei den Mischungen in einzelnen Fällen stattfindet, dass nämlich die specifische Wärme der Bestandtheile bei Herstellung der Lösungen sich beträchtlich ändert, und zwar in den meisten Fällen verkleinert. Wir werden daraus schliessen, dass in den Lösungen die bei Temperaturerhöhung zu leistende innere Arbeit im Allgemeinen beträchtlich kleiner ist als bei den Bestandtheilen der Lösung und häufig kleiner als die bei der Erwärmung des Wassers allein.

§. 59.

Specifische Wärme und Atomgewicht bei den Gasen. Nach Besprechung der Verhältnisse bei den festen und flüssigen Körpern kehren wir noch einmal zu den Gasen zurück, um an der Hand der im §. 57 über die specifischen Wärmen abgeleiteten Sätze die relativ einfachern Verhältnisse bei den Gasen näher ins Auge zu fassen.

Wir haben im §. 55 den von Clausius abgeleiteten Satz mitgetheilt, dass die wahren Wärmecapacitäten der Körper constant seien und dann weiter gezeigt, dass bei den einfachen Körpern die wahren Wärmecapacitäten dem Atomgewichte derselben umgekehrt proportional sein müssen, oder dass die wahren Wärmecapacitäten der einfachen Atome, die Atomwärmen dieselben sein müssen. Für die zusammengesetzten Körper folgt dann aus diesen beiden Sätzen, dass die wahren Wärmecapacitäten der zusammengesetzten Atome der Anzahl der in ihnen enthaltenen Elementaratome proportional sein müssen. Denn wenn die wahre Wärmecapacität nicht von dem Zustande einer Substanz, sondern nur von ihrer Natur abhängig ist, so muss sie auch dann dieselbe bleiben, wenn die Substanz mit andern in Verbindungen eingeht. Die wahre Wärmecapacität eines zusammengesetzten Atomes muss daher gleich der Summe der wahren Wärmecapacitäten der es zusammensetzenden Atome sein und da die Atomwärme aller elementaren Atome dieselbe, so muss die Atomwärme des zusammengesetzten Atomes gleich sein dem Produkte aus der Atomzahl und der Atomwärme des elementaren Atoms[4]).

Bei den Gasen ist nun die specifische Wärme bei constantem Volumen wenigstens annähernd gleich der wahren Wärmecapacität, deshalb muss für diese der oben abgeleitete Satz mit ebensolcher Annäherung gültig sein, es muss die Atomwärme der einfachen Gase dieselbe sein, wenn wir die specifische Wärme bei constantem Volumen zu Grunde legen, und es muss diejenige der zusammengesetzten Gase gleich sein dem Produkte aus der Atomwärme der einfachen Atome und der Anzahl der in dem Atom des zusammengesetzten Gases vereinigten einfachen Atome. Dass in der That

---

1) *Marignac*, Archives des sciences physiques etc. de Genève. 2. série. T. XXXIX. Liebigs Annalen. Supplementband VIII.

2) *J. Thomsen*, Poggend. Ann. Bd. CXLII.

3) *Winkelmann*, Poggend. Ann. Bd. CXLIX.

4) Man sehe *Clausius*, Abhandlungen etc. Abhandlung VI und Zusatz B zu dieser Abhandlung.

bei den auf ihre specifische Wärme untersuchten Gasen diese Sätze sich bestätigen, mit einigen Ausnahmen, das zeigt folgende Zusammenstellung; die erste Columne enthält die Namen der Gase, die zweite ihre dem Atomgewichte entsprechenden chemischen Formeln, die dritte das Atomgewicht, die vierte die specifischen Wärmen bei constantem Volumen, die fünfte das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht, und die sechste den Quotient aus jenem Produkte und der Atomzahl des zusammengesetzten Atoms.

Namen der Gase	Atomistische Zusammensetzung	Atomgewicht K	Spec. W. bei const. Vol. c	$K \cdot c$	Quotient aus Atomwärme und Atomzahl
Wasserstoff	H	1	2,4110	2,411	2,411
Sauerstoff	O	16	0,1551	2,481	2,481
Stickstoff	N	14	0,1714	2,399	2,399
Chlor	Cl	35,5	0,0928	3,294	3,294
Stickoxyd	NO	30	0,1652	4,956	2,478
Chlorwasserstoff .	HCl	36,5	0,1297	4,733	2,367
Kohlenoxyd	CO	28	0,1736	4,861	2,431
Stickoxydul	N_2O	44	0,1808	7,955	2,652
Kohlensäure	CO_2	44	0,1719	7,564	2,521
Schwefelwasserstoff	SH_2	34	0,1844	6,170	2,035
Schweflige Säure .	SO_2	64	0,1221	7,814	2,604
Ammoniak	NH_3	17	0,3916	6,657	1,664
Sumpfgas	CH_4	16	0,4700	7,520	1,504
Aethylen	C_2H_4	28	0,3350	9,380	1,563
Aethylchlorid . . .	C_2H_5Cl	64,5	0,2427	15,661	1,958
Aethylcyanid . . .	C_3H_5N	55	0,3897	21,433	2,382

Die Tabelle zeigt, dass die untersuchten Gase bis auf vier, Chlor, Ammoniak, Sumpfgas und Aethylen den angeführten Sätzen so genau entsprechen, wie es bei der Schwierigkeit, die specifische Wärme der Gase mit Genauigkeit zu bestimmen, erwartet werden kann. Auffallend ist die Abweichung der letzten der genannten Gase, welche die Atomwärme des elementaren Atomes zum Theil bedeutend kleiner liefern als die übrigen Gase, da wir nach unsern bisherigen Entwicklungen Abweichungen von der Theorie nur in dem Sinne erwarten sollten, dass die beobachteten specifischen Wärmen grösser, nicht aber kleiner seien als die theoretischen. Wir werden später bei Besprechung der specifischen Wärme der Dämpfe noch mehrere solcher Ausnahmefälle finden.

Man kann den oben abgeleiteten Satz noch in einer etwas andern Form aussprechen. Nehmen wir das Doppelte der für die einfachen Gase durch ihre Atomgewichte gegebenen Gewichtsmenge, also die Mengen H_2, O_2, N_2, Cl_2, so füllen diese Gewichtsmengen genau denselben Raum aus, als die durch die in obiger Tabelle hingeschriebenen chemischen Formeln HCl, NO etc. gegebenen Gewichtsmengen der zusammengesetzten Gase. Verdoppeln wir also die Atomwärmen der einfachen Gase, so geben uns die

Zahlen der vorletzten Columne die specifischen Wärmen gleicher Volume der verschiedenen Gase bei constant erhaltenem Volumen. Bekanntlich nimmt die neuere Chemie aus Gründen, auf welche wir hier nicht näher eingehen können, an, dass bei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor und so bei den meisten Elementen im freien Zustande zwei Atome zu einem zusammengesetzten Atome oder Molekül vereinigt seien, gerade so wie im Stickoxyd je ein Atom Stickstoff und ein Atom Sauerstoff im Chlorwasserstoff ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff zu einem zusammengesetzten Atome oder Molekül verbunden sind. In dem Sinne nennt die Chemie die doppelten Atomgewichte dieser Elemente und die Atomgewichte der Verbindungen ihre Molekulargewichte. Wir können deshalb den oben abgeleiteten Satz auch dahin aussprechen, dass die specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Volumen sich verhalten wie die im Moleküle vereinigte Atomzahl. Setzen wir demnach die specifische Wärme der Volumeneinheit Wasserstoff gleich 1, so müssen die specifischen Wärmen der zweiatomigen einfachen oder zusammengesetzten Gase dieselben, der dreiatomigen gleich 1, 5, der vieratomigen gleich 2, der $n$atomigen gleich $\frac{n}{2}$ sein. In folgender Tabelle sind die beobachteten und so berechneten specifischen Wärmen gleicher Volume zusammengestellt.

Namen der Gase	Atomistische Zusammensetzung	Specifische Wärme gleicher Volume beobachtet	Specifische Wärme gleicher Volume berechnet
Wasserstoff	H_2	1,	1
Sauerstoff	O_2	1,029	1
Stickstoff	N_2	0,995	1
Chlor	Cl_2	1,366	1
Stickoxyd	NO	1,027	1
Chlorwasserstoff	HCl	0,982	1
Kohlenoxyd	CO	1,008	1
Stickoxydul	N_2O	1,649	1,5
Kohlensäure	CO_2	1,569	1,5
Schwefelwasserstoff	SH_2	1,280	1,5
Schweflige Säure	SO_2	1,620	1,5
Ammoniak	NH_3	1,381	2
Sumpfgas	CH_4	1,568	2,5
Aethylen	C_2H_4	1,949	2,5
Chloräthyl	C_2H_5Cl	3,250	4
Cyanäthyl	C_3H_5N	4,403	4,5

Auch hier tritt es wieder hervor, dass in manchen Fällen die beobachtete specifische Wärme beträchtlich kleiner ist als die von der Theorie gegebene.

Dieser Umstand hat A. Naumann [1]) veranlasst, den Clausius'schen Satz

1) *A. Naumann*, Liebig's Ann. Bd. CLXII.

von der Constanz der wahren Wärmecapacität fallen zu lassen, und in anderer Weise die specifischen Wärmen der zusammengesetzten Gase zu berechnen, indem er näher auf die Wärmebewegung der Gase eingeht. Wie wir nach den Entwicklungen von Clausius im §. 37 sahen, besteht die Wärmebewegung in den Gasen nicht nur in einer fortschreitenden Bewegung der Moleküle, sondern auch in einer Bewegung der Bestandtheile, und wie wir damals zeigten, müssen die lebendigen Kräfte beider Bewegungen in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen, und es ist nicht schwierig anzugeben, in welchem Verhältnisse die einzelnen Bewegungen zu einander stehen.

Zunächst erhalten wir das Verhältniss zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zu der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft in folgender Weise [1]). Wie wir sahen, ist die lebendige Kraft oder der Wärmeinhalt eines Gases der absoluten Temperatur proportional; ist demnach H die gesammte in der Gewichtseinheit eines Gases bei der absoluten Temperatur T vorhandene lebendige Kraft, und c die wahre Wärmecapacität des Gases, so ist

$$H = \frac{c}{A} \cdot T,$$

wo A wie immer der Wärmewerth der Arbeitseinheit ist.

Füllt nun das Gas unter dem Drucke p das Volumen v aus, und erwärmen wir es um dT, wobei sein Volumen um dv wächst, so ist die zuzuführende Wärmemenge

$$\frac{dQ}{A} = dH + p\,dv = \frac{c}{A}\,dT + p\,dv \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad a).$$

Setzen wir nun den Druck p als constant voraus, so ist

$$p \,.\, v = \text{const.}\ T$$

nach dem vereinigten Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze; daraus folgt

$$p\,dv = \text{const.}\ dT$$

und indem wir in dieser Gleichung den Werth der Constanten aus der vorigen Gleichung abgeleitet einsetzen,

$$p\,dv = \frac{pv}{T} \cdot dT$$

oder

$$dv = \frac{v}{T} \cdot dT.$$

Bezeichnen wir nun die specifische Wärme bei constantem Drucke mit c_p, so wird die Gleichung a), wenn wir diesen Werth von dv einsetzen,

$$\frac{c_p}{A}\,dT = \frac{c}{A}\,dT + \frac{pv}{T}\,dT$$

und daraus

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. C. Abhandlungen etc. Abhdlg. XIV.

$$\frac{c_p - c}{A} \cdot T = pv$$

oder

$$T = A\,\frac{pv}{c_p - c}$$

und setzen wir diesen Ausdruck für T in die Gleichung für H, so wird

$$H = \frac{c}{c_p - c} \cdot pv.$$

Für die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung erhielten wir §. 37, wenn n die Zahl der in der Gewichtseinheit enthaltenen Moleküle, u deren Geschwindigkeit, m deren Masse ist,

$$K = \frac{1}{2}\,nmu^2 = \frac{3}{2}\,pv,$$

somit für das Verhältniss der gesammten lebendigen Kraft zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\,\frac{c_p - c}{c} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma},$$

wenn wir mit γ' und γ die specifischen Wärmen für gleiche Volume bezeichnen, deren Differenz nach §. 51 gleich 0,06902 ist, wofür wir indess jetzt richtiger nach Correction unseres Werthes für A einsetzen 0,06806.

Da das Verhältniss $\frac{K}{H}$, wie auch dieser Werth ergibt, von der Temperatur des Gases unabhängig ist, so folgt unmittelbar, dass auch dasselbe Verhältniss bestehen muss zwischen der Wärmemenge, welche bei der Temperaturerhöhung um 1^0 zur Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung verwandt wird und der specifischen Wärme bei constantem Volumen. Bezeichnen wir demnach die Wärmemenge, welche zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung der in der Volumeinheit vorhandenen Moleküle gebraucht wird, mit μ, so wird

$$\frac{\mu}{\gamma} = \frac{3}{2}\,\frac{(\gamma' - \gamma)}{\gamma}\cdot$$

oder auch

$$\mu = \frac{3}{2}\,(\gamma' - \gamma),$$

das heisst die Wärmemenge, welche zur Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der in der Volumeinheit des Gases vorhandenen Moleküle bei Temperaturerhöhung um 1^0 verbraucht wird, ist gleich dem Anderthalbfachen der zur Ausdehnung verbrauchten Wärme.

Für die zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung der Bestandtheile erforderliche Wärmemenge macht nun Naumann die Annahme, dass sie der Anzahl der im Molekül vereinigten Atome proportional sei, also dass

$$\gamma - \mu = n\,.\,a,$$

wenn n die Atomzahl und a eine Constante bedeutet. Indem er dann aus den von Regnault gegebenen Werthen für die specifischen Wärmen gleicher,

der Gewichtseinheit Luft entsprechender Volume die Werthe $\gamma - \mu$ berechnet, findet er im Mittel für a die Zahl 0,034, also da $\gamma' - \gamma = 0,06805$ ist,

$$a = \frac{\gamma' - \gamma}{2}$$

und indem er diesen Werth für a einsetzt, wird

$$\gamma = (n + 3) \frac{\gamma' - \gamma}{2}$$

und schliesslich für die specifischen Wärmen bei constantem Drucke γ'

$$\gamma' = \gamma + \gamma' - \gamma = (n + 5) \frac{\gamma' - \gamma}{2}.$$

In folgender Tabelle sind die von Naumann hiernach berechneten specifischen Wärmen mit den von Regnault beobachteten zusammengestellt.

Namen der Gase	Atomistische Zusammensetzung	Specifische Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck		Differenz
		beobachtet	berechnet	
Sauerstoff	O_2	0,24049	0,238	0,0025
Stickstoff	N_2	0,23651	—	— 0,0015
Wasserstoff	H_2	0,23590	—	— 0,0029
Chlor	Cl_2	0,29642	—	0,0584
Stickoxyd	NO	0,24063	—	0,0026
Chlorwasserstoff . .	HCl	0,23328	—	— 0,0048
Kohlenoxyd	CO	0,23760	—	— 0,0004
Stickoxydul	N_2O	0,34470	0,272	0,0727
Kohlensäure	CO_2	0,33068	—	0,0586
Schwefelwasserstoff .	SH_2	0,28570	—	0,0137
Schweflige Säure . .	SO_2	0,34137	—	0,0693
Ammoniak	NH_3	0,29963	0,306	— 0,0064
Sumpfgas	CH_4	0,32772	0,340	— 0,0123
Aethylen	C_2H_4	0,39070	0,374	0,0167
Chloräthyl	C_2H_5Cl	0,60961	0,442	0,1676
Cyanäthyl	C_3H_5N	0,81067	0,476	0,3346

Die Naumann'sche Berechnung kommt allerdings gerade in den Fällen, in welchen der Clausius'sche Satz die specifischen Wärmen zu gross liefert, den beobachteten Zahlen näher, und die Unterschiede besonders nach dieser Seite sind nicht zu gross, als dass man sie nicht durch die Beobachtungsfehler erklären könnte. Die Abweichungen nach der andern Seite sind jedoch zu gross, als dass man sie durch die innere Arbeit bei den Gasen erklären dürfte; jedenfalls ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht gross genug, um auf Grund derselben den Clausius'schen Satz von der Constanz der wahren Wärmecapacitäten fallen zu lassen.

Es ist das um so weniger nothwendig, da, wie Horstmann[1]) hervorgehoben hat, sich sehr wohl ein Grund denken lässt, der die gesammten Differenzen zwischen Beobachtung und Theorie erklärt. Die Theorie der Berechnung der specifischen Wärmen setzt nämlich voraus, dass die specifischen Wärmen bei constantem Volumen die wahren Wärmecapacitäten seien; dann dürften die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung, die Genauigkeit der erstern vorausgesetzt, in der That nur Werthe von der Ordnung der von Thomson und Joule untersuchten, bei der Ausdehnung geleisteten innern Arbeit sein, da die Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen aus jener bei constantem Drucke diese innere Arbeit vernachlässigt.

Horstmann macht nun aber darauf aufmerksam, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen keineswegs diese wahre Wärmecapacität zu sein braucht, dass vielmehr bei den Gasen, wie bei den festen und flüssigen Körpern auch bei constantem Volumen noch eine innere Arbeit möglich ist. Die Moleküle der Gase bestehen, wie wir das ja auch vorhin sahen, aus mehreren Atomen; für eine Reihe von Gasen hat nun die Chemie nachgewiesen, dass dieselben auch bei constant erhaltenen Volumen durch hinreichende Erwärmung dissociirt werden, das heisst, dass dieselben in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Bei diesen Gasen und Dämpfen wird also nachweisbar durch die Wärme der Zusammenhang der Atome im Molekül gelockert, also eine innere Arbeit geleistet. Es ist nun wenigstens nicht unmöglich, dass eine solche Lockerung der im Molekül verbundenen Atome bei allen Gasen eintritt; da diese Lockerung Arbeit ist, würde also auch bei constant gehaltenen Volumen nicht alle Wärme zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, sondern ein Theil zur Leistung dieser Arbeit im Molekül verbraucht. Um den Betrag dieser letztern Wärme würde also die specifische Wärme bei constantem Volumen grösser sein als die wahre Wärmecapacität des betreffenden Gases. Da nun keineswegs anzunehmen ist, dass diese innere Arbeit bei allen Gasen dieselbe ist, so würden sich nach dieser Annahme die Abweichungen der beobachteten von der berechneten specifischen Wärme bei einigen Gasen in dem einen, bei andern in dem andern Sinne zeigen müssen.

Eine Prüfung dieser Hypothese ist leider nicht möglich, da wir von keinem Gase oder Dampfe mit Sicherheit behaupten können, dass sein Molekül in der That aus einem Atom besteht; würde man mehrere solcher Gase kennen, so müsste bei diesen dann die Atomwärme identisch dieselbe und weniger als die Hälfte der zweiatomigen Gase sein, überhaupt müssten mit der Atomwärme dieser Gase berechnet sämmtliche berechneten specifischen Wärmen kleiner werden als die beobachteten. Die Möglichkeit dieser Hypothese ist aber wohl nicht zu bestreiten.

---

1) *Horstmann*, Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft Bd. II. p. 723.

Fünftes Kapitel.

Veränderung des Aggregatzustandes durch die Wärme.

§. 60.

Schmelzen der festen und Erstarren der flüssigen Körper. Wir haben bisher von den Wirkungen, welche die Wärme in den Körpern, in welche sie eintritt, ausübt, im Wesentlichen nur eine betrachtet, nämlich die Aenderung des Volumens; das ist indess nicht die einzige Wirkung der Wärme; wenn man einen festen Körper hinreichend weit erwärmt, so zeigt sich noch eine andere Wirkung der Wärme, der Körper hört auf fest zu sein, er geht in den flüssigen Aggregatzustand über.

Hiervon machen wahrscheinlich nur solche Körper eine Ausnahme, welche, wie viele organische Substanzen, in Folge ihrer Erwärmung eine Aenderung ihrer chemischen Zusammensetzung erleiden.

Die Temperatur, bei welcher ein bestimmter Körper seinen Aggregatzustand ändert, ist, wie wir schon mehrfach zu erwähnen Gelegenheit hatten, eine ganz bestimmte, wie z. B. das Wasser unter gewöhnlichen Umständen immer bei der Temperatur 0^0 aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Wir waren gerade dadurch im Stande, den einen der festen Punkte unserer Thermometerskala zu bestimmen. Gleiches gilt für alle übrigen Körper, sie schmelzen bei einer ganz bestimmten, für die Substanz, aus der sie bestehen, charakteristischen Temperatur, so zwar, dass in einigen Fällen die Schmelztemperatur ein Erkennungszeichen für die betreffenden Substanzen ist.

Die Schmelztemperaturen der verschiedenen Körper liegen zwischen den weitesten Grenzen, einige werden schon bei sehr niedrigen Temperaturen flüssig, wie das Quecksilber, Brom u. a. m.; andere bedürfen eines sehr hohen Hitzgrades, um in den flüssigen Zustand übergeführt zu werden, wie das Eisen, Gold und die Mehrzahl der Metalle und Mineralien. Eine grosse Anzahl derselben galt lange Zeit für unschmelzbar, indess in der neuern Zeit sind mehrere derselben, welche früher für die unschmelzbarsten galten, geschmolzen worden. So hat H. Deville das Platin im Knallgasgebläse und später sogar in gut ziehenden Kohlenöfen geschmolzen, Hare im Knallgasgebläse Rhodium und Iridium flüssig gemacht; Gaudin hat mehrere der strengflüssigsten Mineralien, wie Quarz und Kalk zum Schmelzen gebracht, Despretz im galvanischen Strom Silicium, Bor, Titan und Molybdän geschmolzen. Ja Letzterer gibt sogar an[1]), dass es ihm mit einer Säule von 500 bis 600 Bunsen'schen Elementen gelungen wäre, die Kohle dem Schmelzen nahe zu bringen. Die Kohle wurde zu dem Ende in mit Stickstoff gefüllte Gefässe gebracht, um das Verbrennen der Kohle zu hindern; sie soll dann weich geworden sein und sich gekrümmt haben, ja es sollen sich sogar in den Gefässen deutlich geschmolzene Kügelchen gezeigt haben. Wir sind darnach zu der Annahme berechtigt, dass alle Körper geschmolzen werden können, wenn wir nur die nöthige Hitze zu erzeugen im Stande sind.

1) *Despretz*, Comptes Rendus. T. XXVIII u. XXIX.

Dem Schmelzen der festen Körper ist das Erstarren der flüssigen Körper gerade entgegengesetzt; wie das Schmelzen der festen Körper durch eine hinlänglich grosse Zufuhr, so tritt das Erstarren der flüssigen Körper durch eine hinlängliche Abnahme der Wärme ein. Die Erstarrungstemperatur ist ebenso eine vollkommen feste, als die Schmelztemperatur, ja sie ist für eine und dieselbe Substanz mit letzterer identisch dieselbe. Das Eis schmilzt bei 0^0, es kann in höhern Temperaturen nicht mehr fest sein, ebenso gefriert das Wasser im Allgemeinen bei 0^0, es kann unter gewöhnlichen Umständen in Temperaturen unter 0^0 nicht mehr flüssig sein. Es ergibt sich das allgemein aus der Definition der Schmelztemperatur als jener, bei welcher ein Körper flüssig wird; wird die Natur einer Substanz durch Schmelzen nicht geändert, so muss sie auch bei derselben Temperatur wieder fest werden, weil sonst der Körper unterhalb der Schmelztemperatur schon flüssig wäre. Als Gefriertemperatur bezeichnen wir dann jene, welche das Thermometer in der Flüssigkeit zeigt, wenn die Erstarrung anfängt oder angefangen hat[1]).

Es ist nämlich wohl möglich, eine Flüssigkeit unter den Gefrierpunkt zu erkalten, ohne dass sie fest wird, im Momente des Festwerdens steigt dann aber die Temperatur immer bis zu derjenigen, welche soeben als Erstarrungstemperatur definirt worden ist. Der Erste, welcher diese Beobachtung machte, war Fahrenheit. Er hatte eine Glaskugel, an welcher sich ein enges Rohr befand, mit Wasser gefüllt, dasselbe bis zum Kochen des Wassers erhitzt und während das Wasser kochte zugeschmolzen; er fand, als der Apparat bis auf — 10^0 C. erkaltet war, dass das Wasser noch flüssig geblieben war. Als aber die Spitze des Rohres abgebrochen wurde, erfüllte sich plötzlich die ganze Kugel mit Eis. In einem andern Falle trat das plötzliche Eisbilden nach einer Temperaturerniedrigung auf — 10^0 C. bereits ein, als die Kugel zufällig erschüttert wurde, ein Beweis, dass nicht das Eindringen der Luft in dem ersten Falle, sondern die mit dem Abbrechen der Spitze verbundene Erschütterung die plötzliche Eisbildung veranlasst hatte. Seitdem wurde die Beobachtung vielfach und von Vielen gemacht[2]), dass wenn man das Wasser vor jeder Erschütterung bewahrt und ruhig erkalten lässt, dasselbe noch weit unter dem Gefrierpunkte flüssig erhalten werden kann, die geringste Erschütterung aber, oder noch besser, die Berührung desselben mit einem Eisstücke bewirkt das plötzliche Gefrieren der ganzen Wassermasse. Gay-Lussac hat in einem Reagenzgläschen das Wasser mit einer dünnen Oelschicht bedeckt und beim ruhigen Erkalten die Temperatur bis auf — 12^0 C. gebracht, ohne dass das Wasser gefror, und Despretz ist es sogar gelungen, in Thermometern das Wasser bis zu — 20^0 C. flüssig zu erhalten. Immer aber tritt dann ein plötzliches Erstarren der ganzen Wassermasse ein, sobald man das Wasser mit einem fremden Körper berührt.

Aehnliche Beobachtungen hat man bei andern geschmolzenen Körpern gemacht, so beim Phosphor, der bei 44^0 C. seinen Schmelzpunkt hat; man kann ihn bei vorsichtiger Abkühlung bis gegen 24^0 flüssig erhalten; ebenso beim Schwefel, den man, obwohl er schon bei der Temperatur 110^0 erstarrt,

1) *Despretz*, Comptes Rendus. T. II. Poggend. Ann. Bd. XLI.
2) Gehler's Wörterbuch. II. Aufl. Bd. III. Artikel Eis.

in Temperaturen, die nicht viel über 20° C., bei ruhigem Abkühlen noch flüssig erhalten kann[1]).

Eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben ist man noch nicht im Stande, besonders seitdem Despretz[2]) gefunden hat, dass man durch sehr lebhafte Bewegung einer Flüssigkeit ebenfalls bewirken kann, dass sie weit unter der Erstarrungstemperatur noch flüssig bleibt. Früher glaubte man, dass in der vollkommen ruhenden Flüssigkeit sich die dem flüssigen Zustande entsprechende Gleichgewichtslage der Moleküle erhalte und dass es in Temperaturen, welche dem Gefrierpunkte nahe sind, eines äussern Anstosses bedürfe, damit die Moleküle sich anders und zwar so gruppiren, dass der Körper fest werde Diese Ansicht, die im Grunde genommen jedoch nur eine Umschreibung der früher beobachteten Thatsachen war, ist durch die erwähnte Beobachtung von Despretz unhaltbar geworden.

Durch diese eigenthümliche Erscheinung wird indess unsere vorhin ausgesprochene Behauptung, dass der Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt einer Flüssigkeit derselbe sei, nicht umgestossen, wenn wir die gegebene Definition der Gefriertemperatur festhalten, als jene, welche ein Thermometer in einer Flüssigkeit zeigt, welche zu erstarren beginnt. Denn bei allen diesen anomalen Erkaltungen der Flüssigkeiten zeigt sich stets, wie zuerst De Luc beobachtete, dass sobald die Flüssigkeit anfängt zu erstarren, ein in dieselbe eingetauchtes Thermometer bis zu jener Temperatur steigt, bei welcher diese Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. De Luc erhielt Wasser mehrere Tage lang auf einer Temperatur von — 6°,5 C. und brachte es dann durch ein eingetauchtes Eisstück zum Frieren, sofort stieg auch ein in der Flüssigkeit befindliches Thermometer auf 0° und blieb dort, bis alles Wasser fest geworden war. Dann erst kühlte es sich wieder ab[3]).

Ebenso wie man alle festen Körper bei hinreichend gesteigerter Temperatur flüssig machen kann, lassen sich alle Flüssigkeiten bei hinreichender Abkühlung in feste Körper verwandeln. Es ist zwar noch nicht gelungen, alle Flüssigkeiten zum Gefrieren zu bringen, da indess die Anzahl der nicht gefrierenden immer kleiner geworden ist, je niedrigere Kältegrade wir zu erzeugen im Stande sind, so sind wir zu dem Schlusse berechtigt, dass wir auch jene Flüssigkeiten zum Gefrieren bringen könnten, bei denen es bis jetzt noch nicht gelungen ist, wenn wir im Stande wären, die Temperaturen hinlänglich zu erniedrigen.

Wir lassen hier eine Reihe von Schmelztemperaturen folgen, wobei wir bemerken, dass die höhern Temperaturen von Pouillet[4]) mit einem Luftthermometer bestimmt sind, dessen Gefäss aus Platin bestand. Pouillet beobachtete direkt die Ausdehnung der im Gefäss enthaltenen Luft und berechnete mit dem bekannten Ausdehnungscoefficienten der Luft aus der beobachteten Ausdehnung die Temperatur, bei welcher die Körper flüssig wurden.

---

1) Ueber die Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte der Fette sehe man *Wimmel*, Poggend. Ann. Bd. CXXXIII; *Rüdorff*, Poggend. Ann. Bd. CXL; *Wimmel*, Pogg. Ann. Bd. CXLII. *Rüdorff*, Poggend. Ann. Bd. CXLV.

2) *Despretz*, Comptes Rendus. T. II. Poggend. Ann. Bd. XLI.

3) *De Luc*, Idées sur la Météorologie. I. §. 207.

4) *Pouillet*, Comptes Rendus. T. II. Poggend. Ann. Bd. XXXIX.

Tabelle der Schmelzpunkte einiger Körper.

Schmiedeeisen	1600° C.	Natrium	95°,6 C.
Stahl	1400 — 1300	Kalium	62°,5
Gusseisen, graues	1200 — 1100	Phosphor	44
„ weisses	1100 — 1050	Stearinsäure	70
Gold, reines	1200	Wachs, weisses	68
Kupfer	1090	Wachs, gelbes	61
Silber	1000	Talg	40
Cadmium	500	Wallrath	47°,7
Antimon	425	Paraffin	46°,3
Zink	423	Butter	32
Blei	334	Olivenöl	5
Wismuth	270	Rüböl	1
Zinn	235	Eis	0
Schwefel	115	Mandelöl, fein	— 9
Jod	114	Terpentinöl, rectif.	— 27
Selen	217	Brom	— 25
		Quecksilber	— 39

§. 61.

Volumänderungen der Körper beim Schmelzen. Die Ueberführung der festen Körper in den flüssigen Zustand bringt, da die Cohäsion im letztern beträchtlich kleiner ist als im erstern, jedenfalls eine Lockerung in dem Zusammenhange der Moleküle mit sich. Es fragt sich deshalb, ob dieser Lockerung entsprechend auch eine Volumänderung beim Schmelzen der Körper eintritt, und ob bei der weitern Erwärmung des geschmolzenen Körpers die Ausdehnung eine andere ist, als im festen Zustande.

Was zunächst die Volumänderung im Momente des Schmelzens anlangt, so nahm man stets eine Vergrösserung des Volumens als die Regel an, als eine Ausnahme von dieser Regel wurde aber sofort das Wasser erkannt, da man wahrnahm, dass das Eis specifisch leichter ist als das Wasser. Zugleich zeigten viele Erfahrungen, mit welcher Gewalt das Wasser beim Gefrieren sich ausdehnt, indem das gefrierende Wasser die Gefässe, in denen es eingeschlossen ist, zu zersprengen vermag. Aeltere Erfahrungen bestätigten ein ähnliches Verhalten für Gusseisen und Wismuth, indem festes Gusseisen auf geschmolzenem schwimmt, und indem geschmolzenes Wismuth beim Erstarren eine convexe Oberfläche annimmt und über dieser selbst warzenförmige Erhöhungen von beim Erstarren herausgetriebenem Wismuth entstehen. Für das Antimon machten ähnliche Beobachtungen Ausdehnen beim Erstarren wahrscheinlich[1]).

1) Man sehe *Kopp*, Liebig's Ann. Bd. XCIII.

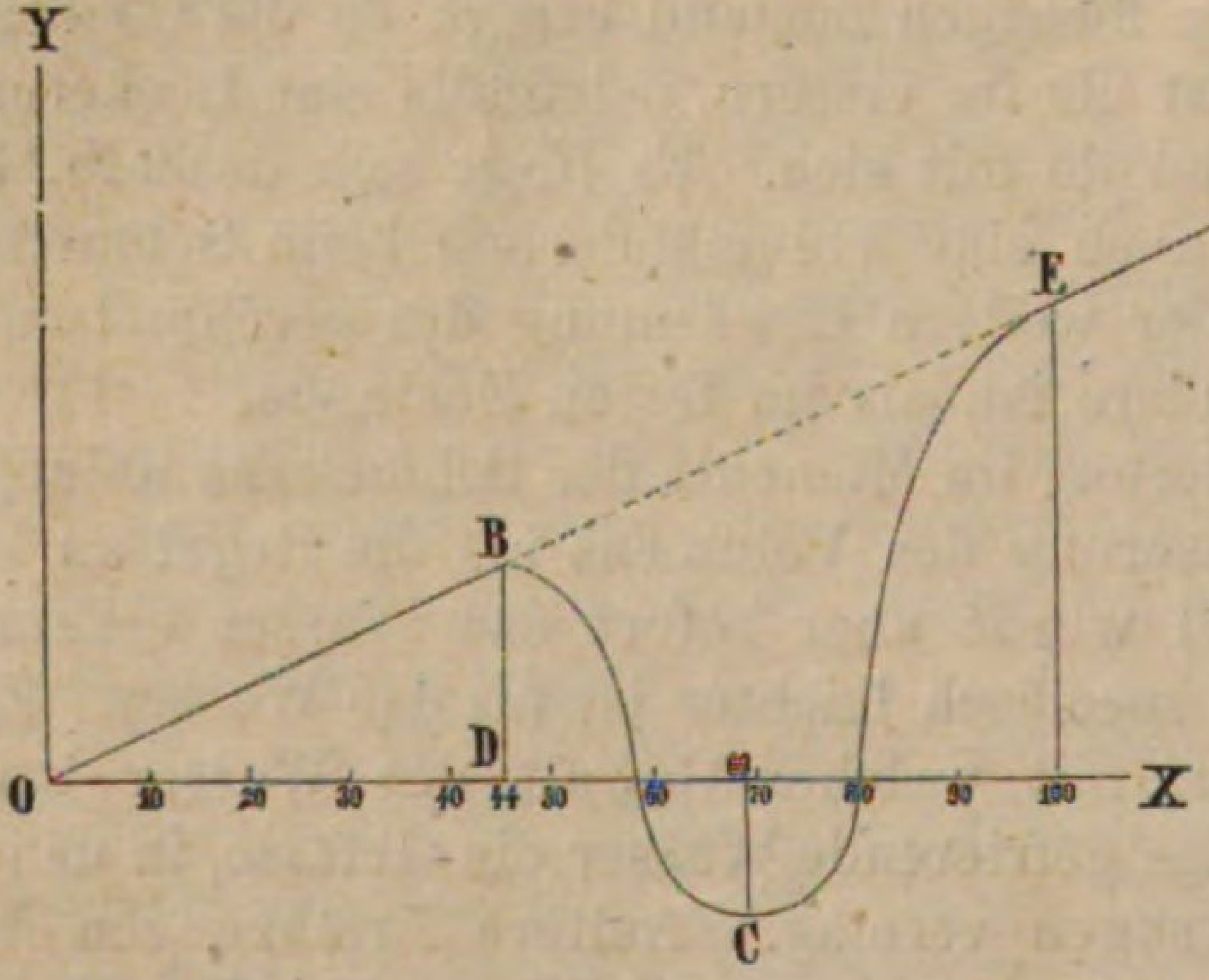
Der Erste, welcher genauere Untersuchungen nach der Richtung anstellte, war G. A. Ermann[1]. Er untersuchte die Ausdehnung des Eises, des Wassers und bestimmte aus der Vergleichung der specifischen Gewichte beider die Zusammenziehung des Wassers beim Schmelzen. Er fand, dass sich das Eis stärker ausdehnt als das Wasser in niedrigen Temperaturen, der mittlere Ausdehnungscoefficient desselben ist 0,000037 für 1^0 C. Im Momente des Schmelzens zieht sich das Wasser plötzlich zusammen, so dass das Volumen des Wassers bei 0^0 nur ungefähr 0,9 desjenigen des Eises bei 0^0 ist. Dann zieht sich das Wasser noch, wie wir wissen, bis gegen 4^0 zusammen, dehnt sich dann, anfangs fast ebenso rasch als das Eis, später jedoch viel rascher aus.

Die Ausdehnung des Phosphors beobachtete Ermann, indem er das specifische Gewicht desselben bei verschiedenen Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkte im Wasser, und diejenige des Rose'schen Metallgemisches, indem er in gleicher Weise dessen specifisches Gewicht in Olivenöl bestimmte. Der Phosphor dehnt sich nach diesen Versuchen im flüssigen Zustande stärker aus als im festen, und bei dem Schmelzen tritt eine plötzliche Volumzunahme ein. Das auffallendste Verhalten zeigte indess das Rose'sche Metallgemisch, welches nach Ermann bei $93^0,7$ flüssig wird. Bis gegen 44^0 dehnt es sich regelmässig aus, sein Volumen v_t ist gegeben durch

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t).$$

Die Volumzunahme $v_0 \,.\, \alpha \,.\, t$ lässt sich somit bis zu dieser Temperatur durch eine gerade Linie OB (Fig. 83) darstellen. Die entprechenden Temperaturen sind als Längen, auf der Axe OX aufgetragen, und der senkrechte Abstand der Linie OB von OX gibt die den Temperaturen entsprechende Volumzunahme, so gibt z. B. die Senkrechte BD die Volumzunahme bei der Erwärmung von 0^0 bis 44^0.

Fig. 83.



Bei weiterm Erwärmen zieht sich dann das Metall zusammen und erreicht bei fast 69^0 ein Maximum der Dichtigkeit, sein Volumen ist dann kleiner als bei der Temperatur 0^0. Die krumme Linie BC stellt die Volumänderungen zwischen 44^0 und 69^0 dar. Von da an dehnt sich das Metall wieder sehr rasch aus und erreicht nach der Schmelzung ein Volumen, welches ebenso gross ist, als hätte es sich bis zu dieser Temperatur regelmässig und ebenso ausgedehnt, wie zwischen 0^0 und 44^0. Auch bei fernerer Erwärmung dehnt sich das flüssige Metall gerade so aus wie das feste, sein Volumen bei der Temperatur t wird wieder durch dieselbe Gleichung

1) *G. A. Ermann,* Poggend. Ann. Bd. IX.

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t)$$

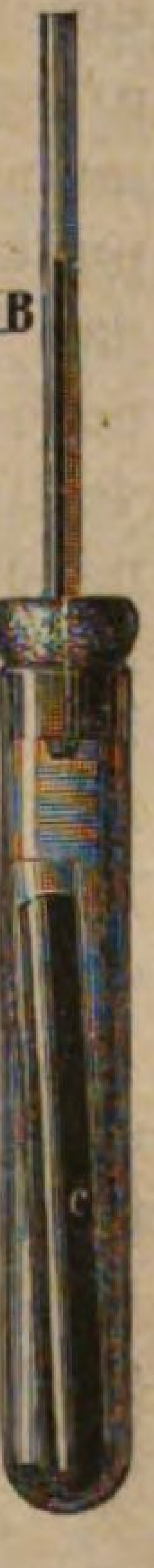
bestimmt, die Volumänderungen werden also wieder durch eine gerade Linie *EF* dargestellt, welche einfach die Verlängerung der geraden Linie *OB* ist, welche die Volumänderungen zwischen 0^0 und 44^0 darstellte.

Das Rose'sche Metallgemisch dehnt sich also mit Ausnahme jener anomalen Contraction unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes ganz regelmässig aus.

In neuerer Zeit hat Kopp diese Fragen in ausgedehnter Weise untersucht, seine Methode war eine andere, und bei der grossen Sorgfalt, welche dieser Physiker allen Einzelheiten zuwandte, genauer als die frühere[1]).

Ein Glascylinder *A* (Fig. 84), ungefähr von der Grösse eines gewöhnlichen Reagenzgläschens, wurde an dem einen Ende vor der Lampe rund zugeblasen und an dem andern etwas zusammenfallen gelassen, so dass ein eingesetzter Kork durch die Verengerung etwas zusammengeschnürt wurde. In diesen Cylinder wurde mit Hülfe eines durchbohrten Korkes eine an beiden Seiten offene calibrirte Glasröhre *B* luftdicht eingesetzt. Die Röhre *B* war getheilt und der zwischen zwei Theilstrichen enthaltene Rauminhalt bestimmt worden. Da die Röhren mit Flüssigkeiten gefüllt werden sollten, so war der Kork dadurch wasserdicht gemacht worden, dass er erst mit Wasser durchfeuchtet und dann in Oel gesetzt war, welches über 100^0 erhitzt worden war. Es tritt dann das Oel durch den ganzen Kork an die Stelle des verdampfenden Wassers und macht ihn undurchdringlich für Wasser.

Fig. 84.



In den Glascylinder *A*, dessen Gewicht bekannt war, wurde nun zunächst ein kleiner Cylinder *c* eingesetzt, welcher den, in Form eines Cylinders gegossenen, zu untersuchenden Körper enthielt. Das Gewicht des Cylinders *c*, sowie dasjenige des Körpers war ebenfalls bestimmt. Dann wurde der Cylinder *A* mit einer Flüssigkeit angefüllt, dessen Ausdehnung vorher untersucht war, Wasser, Terpentinöl oder Olivenöl. Dann wurde die Röhre *B* mit dem Kork eingesetzt. Von der dann in die Röhre *B* eindringenden Flüssigkeit wurde mit einer Saugpipette, welche in einem Glasfaden endigte, so viel fortgenommen, dass dieselbe bis zu dem Nullpunkte der Theilung in der Röhre reichte, während der ganze Apparat in ein Bad von constanter Temperatur tauchte. Der Apparat wurde dann wieder gewogen, und da man das Gewicht der Röhre *B* mit dem Propfen kannte, so das Gewicht der in dem Apparate enthaltenen Flüssigkeit bestimmt. Man wusste somit, wieviel Flüssigkeit, Glas und von dem zu untersuchenden Körper der Apparat dem Gewichte nach enthielt. Da nun von allen diesen Substanzen das specifische Gewicht bestimmt war, so liess sich daraus das Volumen der Flüssigkeit, des Glases (des Cylinders *c*) und des zu untersuchenden Körpers im Cylinder *c* bestimmen.

Wird nun der Apparat erwärmt, so dehnt sich die Flüssigkeit sowie der Cylinder *c* mit dem eingeschlossenen Körper aus, und den Ueberschuss

1) *Kopp*, Liebig's Ann. Bd. XCIII.

dieser sämmtlichen Ausdehnungen über die Ausdehnung des Cylinders A beobachtet man in der Messröhre B. Da man nun die Ausdehnung der Glascylinder A und c, sowie diejenige der Flüssigkeit kennt, so kann man daraus jene des zu untersuchenden Körpers berechnen, in derselben Weise, wie wir die Ausdehnung der Körper nach der Dulong'schen Methode bestimmten, mit welcher diese im Princip übereinstimmt.

Zu den Versuchen wurde dann der ganze Apparat in ein kleines Oelbad eingesenkt, so dass nur die Messröhre daraus hervorsah. Das Oelbad wurde durch eine untergesetzte Spiritusflamme erhitzt, und die Temperatur durch Veränderung der Flamme regulirt. Mit dem Apparate tauchte zugleich in das Bad ein Thermometer, dessen feste Punkte und Skala corrigirt waren.

Wie man sieht, ist diese Methode ganz vorzüglich geeignet, um den Gang der Ausdehnung durch die verschiedenen Temperaturen zu verfolgen, indem nur eine gleichzeitige Beobachtung des Thermometers und des Standes der Flüssigkeit in der Messröhre erforderlich ist, um das Volumen des zu untersuchenden Körpers zu bestimmen. Zugleich lässt sich hier mit der grössten Genauigkeit die Volumänderung beim Schmelzen bestimmen, indem man den Apparat zunächst bis unmittelbar unter den beobachteten Schmelzpunkt erwärmt und dann bis unmittelbar über denselben, und beidemale das Volumen der Flüssigkeit in der Messröhre beobachtet. Um indess mit noch grösserer Sicherheit die Volumänderung beim Schmelzen zu bestimmen, verfuhr Kopp so, dass er die Ausdehnung des festen Körpers bis möglichst nahe zum Schmelzpunkte untersuchte und aus den Beobachtungen eine Interpolationsformel bestimmte, welche dann das Volumen der festen Körper bei der Schmelztemperatur zu berechnen gestattete. Das Gleiche geschah mit der Substanz im flüssigen Zustande, und die Differenz der aus beiden Formeln für die Schmelztemperatur berechneten Werthe gab dann die durch das Schmelzen eingetretene Volumänderung.

Wir theilen von Kopp's Resultaten hier folgende mit. Die Untersuchung des Phosphor ergab im Wesentlichen die schon von Ermann erhaltenen Resultate. Der Phosphor dehnt sich bis zur Schmelztemperatur regelmässig aus, erfährt dann eine plötzliche Ausdehnung von 3,43 Procent und dehnt sich dann wieder regelmässig, aber stärker aus als im festen Zustande. Ist das Volumen des Phosphors bei 0^0 gleich 1, so ist es bei t^0 bis 44^0

$$v = 1 + 0{,}000383\, t \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; \text{I}),$$

also bei 44^0 gleich 1,01685. Da nun durch das Schmelzen eine Ausdehnung um 3,43 $^0/_0$ stattfindet, so ist das Volumen des flüssigen Phosphors bei 44^0 gleich 1,01685 . 1,0343 = 1,05173. Die Ausdehnung des flüssigen Phosphors ist dann, wenn das Volumen bei 44^0 gleich 1 gesetzt wird, bei einer Temperaturerhöhung um δ Grade

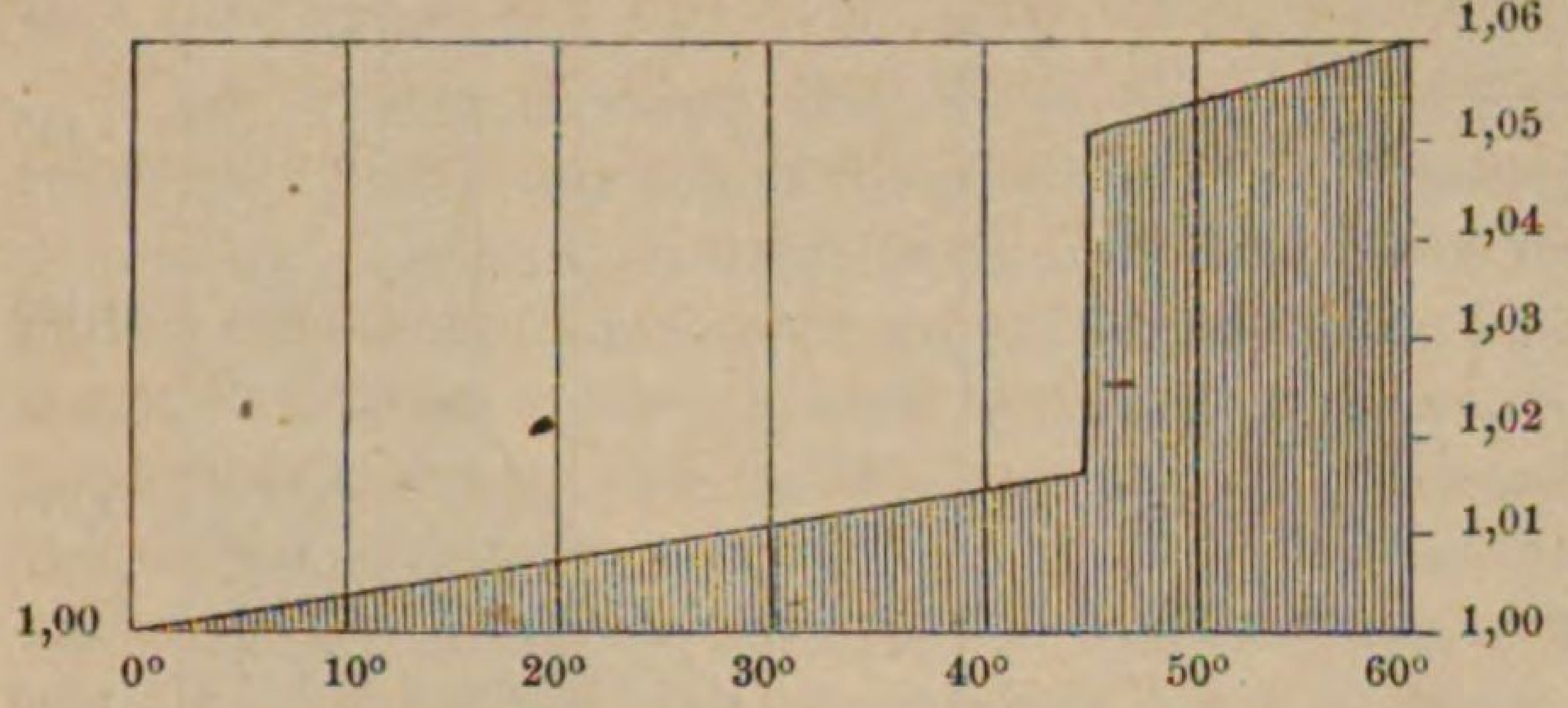
$$v = 1 + 0{,}000506\, \delta,$$

oder das Volumen des festen Phosphors bei 0^0 als 1 gesetzt

$$v = 1{,}05173 + 0{,}000532\, \delta \;.\;.\;.\;.\;.\;.\; \text{II}).$$

Darnach erhält man für die Volumina des Phosphors folgende Werthe, welche Fig. 85 darstellt.

Fig. 85.



	t	v	
Nach Formel I	0° C.	1,0000	
	10	1,0038	
	20	1,0077	
	30	1,0115	
	40	1,0153	
	44	1,0176	fest
Nach F. II	44	1,0517	flüssig
	50	1,0549	
	60	1,0602.	

Ein anderes Verhalten als der Phosphor zeigt der Schwefel; derselbe zeigt zwar auch beim Schmelzen eine plötzliche Volumvergrösserung, indess nimmt schon nahe der Schmelztemperatur die Ausdehnung sehr rasch zu. Die Ausdehnung des flüssigen Schwefels dagegen kann als der Temperatur proportional gesetzt werden. Bis zur Temperatur 78^0 findet Kopp die Ausdehnung durch folgende Gleichung dargestellt; ist das Volumen bei 0^0 gleich 1, so ist es bei t^0

$$v = 1 + 0{,}00010458\ t + 0{,}0000026588\ t^2 - 0{,}00000001467\ t^3.$$

Für die Temperaturen zwischen 78^0 und dem Schmelzpunkte, welchen Kopp bei 115^0 findet, ist das Volumen bei d Graden über 78^0

$$v = 1{,}01737 - 0{,}0008526\ d^2 + 0{,}000080157\ d^3 \quad . \ . \ \text{II})$$

Die Ausdehnung des Schwefels im flüssigen Zustande für δ^0 über dem Schmelzpunkte findet Kopp dargestellt durch

$$v = 1{,}1504 + 0{,}000527\ \delta.$$

Setzen wir in dieser Gleichung $\delta = 0$, so erhalten wir für das Volumen des flüssigen Schwefels bei der Schmelztemperatur

$$v = 1{,}1504,$$

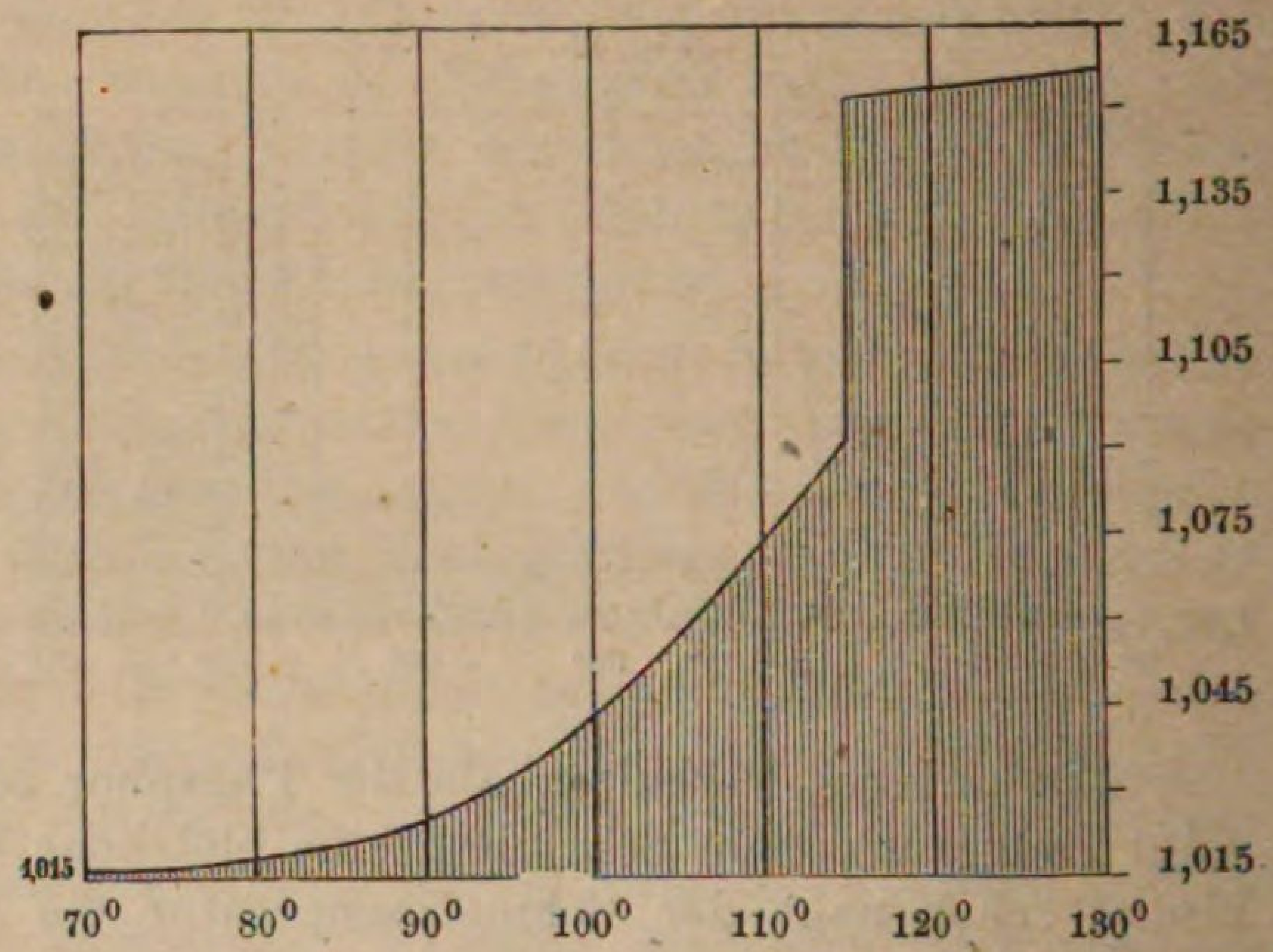
wenn dasjenige des festen bei 0^0 als 1 gesetzt wird. Gleichung II) gibt das des festen Schwefels bei der Temperatur 115^0, wenn wir $d = 37$ setzen,

$$v = 1{,}0956.$$

Die Ausdehnung beim Schmelzen beträgt demnach fünf Procent. Fig. 86 stellt den hiernach berechneten Gang der Ausdehnung zwischen 70^0 und 130^0 dar. Die Volumina des Schwefels auf dasjenige bei 0^0 als 1 bezogen sind bei den Temperaturen:

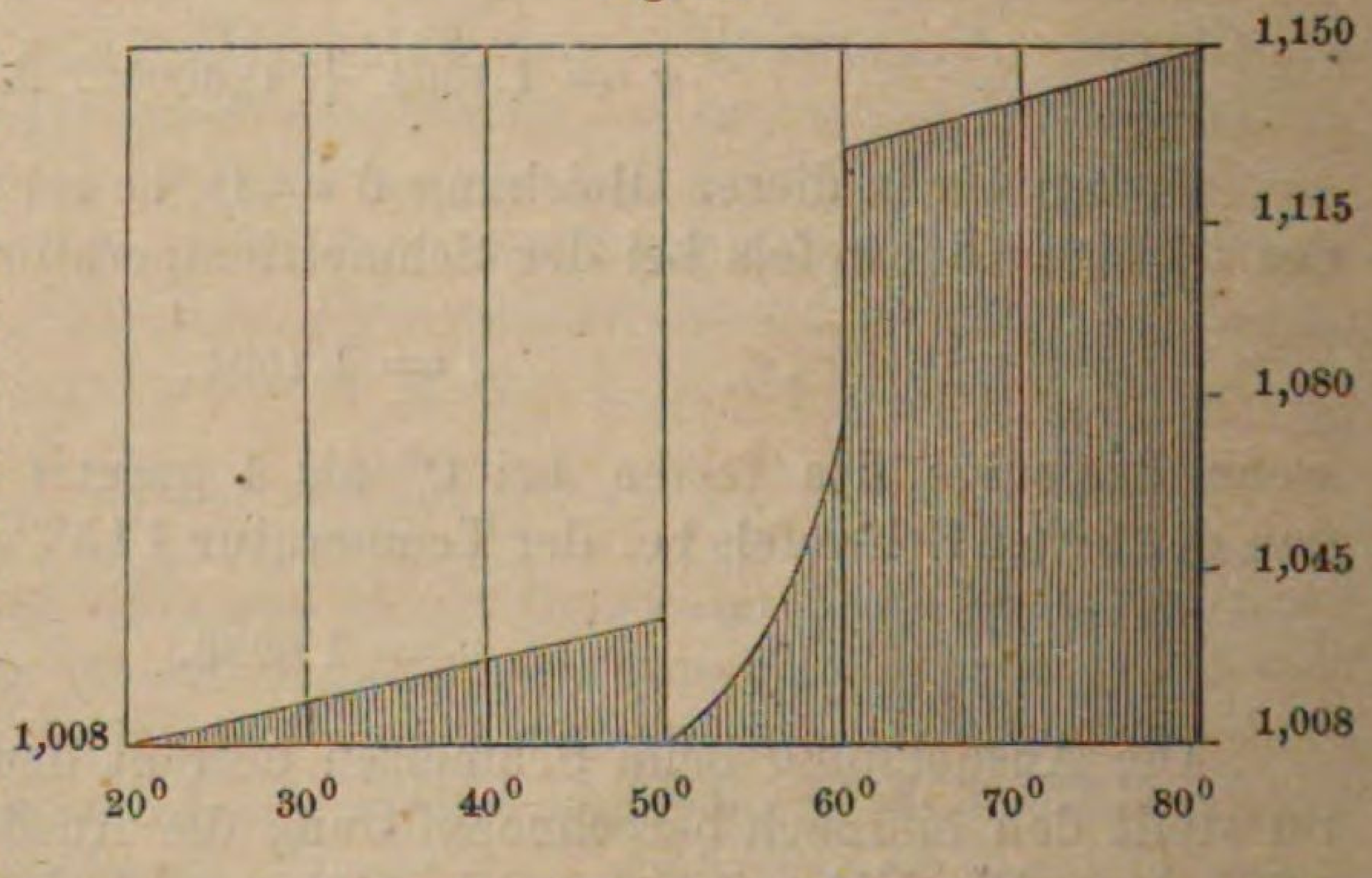
T	v	
70	1,0153	
80	1,0179	
90	1,0203	
100	1,0374	
110	1,0722	
115	1,0956	fest
115	1,1504	flüssig
120	1,1530	
130	1,1583.	

Fig. 86.



Wachs zeigt beim Schmelzen keine plötzliche Ausdehnung, die bedeutende Volumvergrösserung, welche geschmolzenes Bienenwachs zeigt, kommt ganz auf die starke Ausdehnung vor dem Schmelzen. Sonst zeigten alle von Kopp untersuchten Substanzen eine plötzliche beim Schmelzen eintretende Ausdehnung, welche entweder durch ein rasches Wachsen der Ausdehnung vorbereitet wurde, Stearinsäure, Chlorcalcium, oder nicht, phosphorsaures und unterschwefligsaures Natron. Sehr eigenthümlich verhielt sich Stearin. Dasselbe dehnt sich bis 50° ganz regelmässig aus (Fig. 87) von dem Volumen 1 auf das Volumen 1,038. Bei 50° sinkt es dann plötzlich auf das Volumen 1,0076 und dehnt sich dann bis 60° sehr rasch auf das Volumen 1,0759 aus. Bei 60° wird das Stearin flüssig und nimmt während des Schmelzens das Volumen 1,129 an. Von da an dehnt es sich dann wieder regelmässig aus und hat bei 80° das Volumen 1,1501. Das eigenthümliche Zusammensintern des Stearins bei 50° hat seinen Grund darin, dass es bei dauerndem Erwärmen bei dieser Temperatur in eine andere, die sogenannte zweite Modification übergeht, welche dichter ist als die erste Modification.

Fig. 87.



Die gleiche Methode wandte Kopp auch an, um die Volumvergrösserung des Wassers beim Gefrieren zu beobachten. Er liess zu dem Ende in seinem mit Terpentinöl gefüllten Apparate eine gemessene Quantität Wasser gefrieren, indem er den ganzen Apparat in eine Kältemischung von gestossenem Eis und Kochsalz einsenkte. Er fand als Mittel aus zwei Versuchsreihen, dass 1 Cubikcentimeter Wasser beim Gefrieren 1,102 Cubikcenti-

meter Eis von 0° gab. Ein Volumen Eis gibt darnach 0,908 Volumen Wasser von 0°, so dass die Dichtigkeit des Eises bei 0° 0,9073 bezogen auf Wasser von 4° ist.

Die Volumänderung des Eises beim Schmelzen hat neuerdings Bunsen[1]) zur Graduirung seines Eiscalorimeters auf das sorgfältigste gemessen, indem er die Quecksilbermenge bestimmte, welche in den einen Schenkel eines ähnlich wie sein Calorimeter eingerichteten U-förmigen Rohres eintrat, wenn eine im andern Schenkel über Quecksilber hergestellte Eismasse von bekanntem Gewichte sich in Wasser von 0° verwandelte. Ist dann Q das Gewicht des eingetretenen Quecksilbers, W jenes des geschmolzenen Eises, und sind s_q, s_w, s_e die specifischen Gewichte des Quecksilbers, Wassers und Eises bei 0°, so hat man unmittelbar die Gleichung

$$\frac{Q}{s_q} + \frac{W}{s_w} = \frac{W}{s_e},$$

deren Auflösung nach s_e uns sofort die Dichtigkeit des Eises liefert. Aus drei Versuchen, in denen $W = 14{,}1580$ Gramm war, erhielt Bunsen, indem er $s_w = 0{,}99988$ und $s_q = 13{,}59600$ setzte, für s_e die Werthe 0,91682; 0,91673; 0,91667, also im Mittel 0,91674, ein Werth, der sich von dem Kopp'schen um ein Procent unterscheidet.

§. 62.

Wärmeverbrauch beim Schmelzen. Beim Uebergang der Körper aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand tritt, wie wir schon mehrfach hervorhoben, eine Aenderung in der Lagerung der Moleküle ein, und zwar werden nach unserer §. 37 gegebenen Definition des flüssigen Zustandes die Moleküle aus einer Lage, in welcher sie durch die gegenseitige Wirkung der Molekularkräfte festgehalten werden, in eine solche Lage geführt, dass sie sich freier neben einander bewegen können. Bei dieser Umlagerung müssen also die Kräfte, welche die Moleküle in einer gewissen Gleichgewichtslage halten, überwunden werden. Es muss somit beim Schmelzen eines Körpers innere Arbeit geleistet werden; zu dieser innern Arbeit tritt dann noch eine je nach Volumänderung beim Schmelzen grössere oder geringere äussere Arbeit. Diese Arbeit wird bei dem Schmelzen von der Wärme geleistet, es muss somit eine dieser Arbeit entsprechende Wärmemenge beim Schmelzen verschwinden.

Dass in der That beim Schmelzen eine gewisse Wärmemenge verschwindet, ergibt sich unmittelbar aus einer nähern Betrachtung des Schmelzungsvorganges. Wenn man einen festen Körper bis zur Schmelztemperatur erwärmt hat, so wird er nicht plötzlich seiner ganzen Masse nach flüssig, sondern er schmilzt nach und nach, und braucht zum Schmelzen um so mehr Zeit, je grösser bei gleicher Feuerung seine Masse, oder je schwächer bei gleicher Masse das Feuer ist. Dabei zeigt sich dann aber, wenn man während des Schmelzens die Temperatur des Körpers beobachtet, dass dieselbe trotz des fortdauernd unterhaltenen Feuers nicht steigt, so lange nicht der Körper vollständig flüssig geworden ist. Sie bleibt während des Schmelzens constant und zwar jene, welche wir als die Schmelztempe-

1) *Bunsen*, Poggend. Ann. Bd. CXLI. p. 5.

ratur bezeichneten. Erst wenn der Körper flüssig geworden ist, tritt bei fortgesetzter Erwärmung wieder ein Steigen der Temperatur ein.

Diese zuerst von De Luc[1]) am schmelzenden Eise beobachtete Thatsache beweist, dass es nicht ausreichend ist, um einen Körper zu schmelzen, dass man ihn bis auf die Schmelztemperatur erwärmt, sondern dass dem bis zu jener Temperatur erwärmten Körper noch eine gewisse Quantität Wärme hinzugefügt werden muss, um die Arbeit, welche die Ueberführung in den zweiten Aggregatzustand bedingt, zu leisten. Da diese Wärme keine Temperaturerhöhung bewirkt, so nahm man früher an, dass sie im Innern des Körpers verborgen sei, man nannte sie deshalb gebundene oder latente Wärme, eine Bezeichnung, welche man auch jetzt noch beibehalten hat, trotzdem unserer Anschauung von dem Vorgange der Schmelzung diese Bezeichnungsweise wenig entspricht. Clausius hat deshalb vorgeschlagen, die verbrauchte Wärme als Werkwärme der Schmelzung oder kurz als Schmelzungswärme zu bezeichnen. Wir wollen diese letztere Bezeichnungsweise annehmen.

Man kann diesen Verbrauch von Wärme beim Schmelzen noch durch einen andern zuerst von Black angestellten Versuch beweisen. Wenn man ein Kilogramm fein zerstossenes Eis, welches genau die Temperatur 0^0 hat, und ein Kilogramm Wasser, welches eine Temperatur von 80^0 hat, zusammenschüttet, und diese Mischung gehörig umrührt, so wird das Eis vollständig flüssig. Hat man den Versuch vorsichtig angestellt, so ist die Temperatur der 2 Kilogramm Wasser genau gleich 0^0. Alle Wärme also, welche das Kilogramm Wasser von 80^0 abgab, ist nur dazu verwandt worden, das Eis flüssig zu machen, eine Temperaturerhöhung hat nicht stattgefunden.

Wenn beim Schmelzen Arbeit geleistet, somit Wärme verbraucht wird, so muss umgekehrt beim Erstarren einer Flüssigkeit Arbeit gewonnen, somit Wärme erzeugt werden, oder die Schmelzwärme muss als Wärme wieder hervortreten. Dass dem so ist, davon überzeugt man sich zunächst durch die Thatsache, dass das Erstarren ebenso allmählich erfolgt wie das Schmelzen, und dass während desselben die Temperatur des Körpers ebenso constant bleibt, wie während des Schmelzens, und dass erst nach dem Erstarren der Körper sich weiter abkühlt. Denn der Körper gibt an seine Umgebung, so lange er wärmer ist als diese, stetig Wärme ab, während des Erstarrens ebenso gut als vorher und nachher. Da nun während des Erstarrens die Temperatur nicht sinkt, so folgt, dass in der Zeit die abgegebene Wärme wieder ersetzt wird; wir erkennen in diesem Ersatze die beim Schmelzen verbrauchte, beim Erstarren wieder gewonnene Wärme.

Einen andern Beweis für dieses Wiedergewinnen der Schmelzungswärme beim Erstarren liefert uns die schon früher erwähnte Thatsache, dass ein Körper, den man vorsichtig unter die Erstarrungstemperatur abkühlt, im Momente des Festwerdens sich wieder bis zur Schmelztemperatur erwärmt. Die Ursache dieser Erwärmung ist die bei dem Erstarren wiedergewonnene Schmelzwärme.

Um die Schmelzwärme eines Körpers zn bestimmen, misst man im Allgemeinen am bequemsten die derselben gleiche beim Erstarren gewonnene

1) *De Luc.* Man sehe: Fischer, Geschichte der Physik. Bd. VII. p. 363.

Wärme, nur die Schmelzwärme des Wassers bestimmt man am besten direkt, indem man eine abgewogene Quantität Eis von 0^0 in eine gewogene Quantität Wasser von t^0 bringt und die Endtemperatur ϑ beobachtet, also ein der Mischungsmethode ganz analoges Verfahren anwendet. Ist dabei m das Gewicht des angewandten Eises, L die Schmelzwärme des Wassers, so ist aus dem Calorimeter zunächst die Wärmemenge mL zur Schmelzung des Eises verbraucht und dann zur Erwärmung des entstandenen Wassers von 0^0 bis ϑ^0 die Wärmemenge $m\vartheta$ verwandt worden. Ist dann der Wasserwerth des Calorimeters gleich M, so erhalten wir L aus der Gleichung

$$m(L + \vartheta) = M(t^0 - \vartheta^0),$$

somit

$$L = \frac{M}{m}(t - \vartheta) - \vartheta.$$

Der Erste, welcher auf diese Weise versuchte, die Schmelzwärme des Wassers zu bestimmen, war Wilke[1]); er mischte Wasser und Schnee mit einander und kam zu dem Resultate, dass um ein Kilogramm Schnee in Wasser von 0^0 zu verwandeln, 72 Wärmeeinheiten nothwendig seien. Lavoisier und La Place[2]) fanden nach der gleichen Methode für die Schmelzwärme des Wassers die Zahl 75 Einheiten. Die letztere Zahl wurde dann lange Zeit als die richtige angenommen, bis in neuerer Zeit De la Provostaye und Desains[3]), Regnault[4]), Person[5]), Hess[6]) und Bunsen[7]) die Schmelzwärme des Wassers etwas grösser fanden. Diese erstern drei Physiker wandten die schon von Wilke benutzte Methode an, indess berücksichtigten sie erst alle die nothwendigen Correctionen, besonders diejenigen wegen der Ausstrahlung von Wärme nach aussen, welche wir ausführlich bei Besprechung der Mischungsmethode dargelegt haben.

De la Provostaye und Desains wandten zu ihren Versuchen klare geschnittene, zwischen Fliesspapier sorgfältig getrocknete Eisstücke an, deren Gewicht durch die Gewichtszunahme des Calorimeters bestimmt wurde. Die angewandten Eis- und Wassermengen, sowie die Anfangstemperatur des Wassers t, wurden dann nach einem vorläufigen Versuche so regulirt, dass die Endtemperatur ϑ nur sehr wenig von der Temperatur der Umgebung abwich, wo möglich, dass sie etwas tiefer war. Dadurch kann man am bequemsten die Temperaturerniedrigung genau erhalten, denn dann tritt gegen das Ende des Versuches eine Aenderung der Temperatur nur ein in Folge des Schmelzens des Eises; ist dieses vollendet, so wird die Temperatur constant, oder es tritt sogar wieder ein langsames Steigen der Temperatur ein. Ist Letzteres der Fall, so ist das beobachtete Minimum der

1) *Wilke*, Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften Bd. XXXIV. *Fischer*, Gesch. d. Phys. Bd. VII. p. 364 ff.

2) *Lavoisier* und *La Place*, Mémoires de l'Acad. des sciences. 1780.

3) *De la Provostaye* und *Desains*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. VIII. Poggend. Ann. Bd. LXII.

4) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. VIII. Poggend. Ann. Bd. LXII.

5) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXX.

6) *Hess*, Melanges physiques et chimiques tirés du Bulletin de l'Acad. de St. Petersbourg. T. I.

7) *Bunsen*, Poggend. Ann. Bd. CXLI. p. 30.

Temperatur als ϑ zu wählen, ist Ersteres der Fall, so ist als solche die fast constante Temperatur zu wählen, nachdem alles Eis aus dem Gefässe verschwunden ist. Dass man zu lange wartet, kann keinen Fehler hervorbringen, wenn man die Correctionen wegen der Abkühlung anbringt.

Folgendes sind die Daten eines der vielen von den beiden Physikern angestellten Versuche:

Gewicht des Wassers	des Eises	t	ϑ
$M = 157,416^{gr}$	$m = 22,53$	$20^0,19$	$12^0,99$.

Die Temperatur der Luft war $11^0,9$, und die Dauer des Versuches 3 Minuten 30 Sekunden. Daraus ergibt sich

$$L = \frac{157,416}{22,53} \cdot 13,20 - 12,99 = 79,25.$$

Dieselbe Zahl geben De la Provostaye und Desains als Mittel sämmtlicher Versuche an.

Die Methode, welche Regnault zur Bestimmung der Schmelzwärme des Wassers anwandte, war genau dieselbe, er nahm entweder Schnee oder Eis; die Resultate, zu denen er gelangte, stimmen vollständig mit denjenigen der erstern überein, er findet im Mittel

$$L = 79,25.$$

Etwas anders verfuhren bei ihren Versuchen Hess und Person, indem sie mehrere Grade unter 0^0 abgekühltes Eis in einem Calorimeter zum Schmelzen brachten. Hess bestimmte so gleichzeitig die specifische Wärme des Eises und die Schmelzwärme, indem er in 40 Versuchen die Anfangstemperatur des Eises zwischen -3^0 und -20^0 variirte. Er erhielt für die specifische Wärme des Eises

$$c = 0,533$$

und für die Schmelzwärme

$$L = 80,34.$$

Person bestimmte zunächst die specifische Wärme des Eises in einem mit unter 0^0 abgekühlter Salzlösung gefüllten Calorimeter, da er annahm, dass das Eis nicht nur bei dem eigentlichen Schmelzen Wärme aufnimmt, sondern dass schon etwas unter 0^0 das Eis anfange zu erweichen, und dass es schon zu dieser Erweichung eine gewisse Wärmemenge verbrauche. Diese Erweichungswärme müsse zu der bei dem eigentlichen Schmelzen verbrauchten Wärme hinzugefügt werden, um die ganze Schmelzungswärme des Eises zu erhalten.

Die specifische Wärme des Eises wurde deshalb zunächst bei Temperaturen unter -2^0 bestimmt, unterhalb welcher nach Person noch kein Erweichen eintritt; dieselbe fand sich gleich 0,48. Dann wurden gewogene Quantitäten Eis, deren Temperatur zwischen $-2^0,94$ und $-8^0,8$ lag, in einem Wassercalorimeter zum Schmelzen gebracht. Behalten wir die schon vorhin benutzte Bezeichnung bei, und setzen die Anfangstemperatur des Eises gleich $-\tau$, so ergibt sich aus diesen Versuchen die Schmelzwärme

$$L = \frac{M}{m}(t - \vartheta) - 0,48\,\tau - \vartheta.$$

In dieser Art erhielt Person aus 6 Versuchen den Werth

$$L = 80{,}02.$$

Macht man nicht mit Person die Annahme, dass ein Erweichen des Eises stattfinde, sondern berechnet man aus seinen Versuchen, wie es Hess that, gleichzeitig die specifische Wärme und die Schmelzungswärme, so erhält man aus den beiden Beobachtungen, bei denen die Anfangstemperaturen des Eises am weitesten von einander entfernt waren, $-\tau = -2^0{,}94$ und $-\tau = -8^0{,}8$ für c den Werth

$$c = 0{,}525$$
$$L = 79{,}751$$

und im Mittel für L den Werth 79,7, also sowohl für c als für L etwas kleinere Werthe, als sie Hess erhalten hatte. Als Mittel für c können wir dann 0,500 setzen.

Bunsen benutzte zur Bestimmung der Schmelzwärme des Wassers das von ihm angewandte Eiscalorimeter; es wurde eine genau gewogene in eine feine Glashülle eingeschlossene Quantität Wasser bis zur Siedetemperatur erhitzt und dann im Calorimeter auf 0^0 abgekühlt. Die Menge des geschmolzenen Eises ergab sich, wie §. 48 gezeigt wurde, aus der Verschiebung des Quecksilberfadens an der Skala des Calorimeters. Zwei Versuche lieferten so den Werth $L = 80{,}01$ und 80,04, im Mittel also

$$L = 80{,}025.$$

Die von Bunsen gefundene Zahl setzt die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 als Einheit voraus, während die übrigen Beobachter als Einheit die wahre specifische Wärme des Wassers bei etwa 10^0 oder 15^0 zur Einheit setzen. Die nahe Uebereinstimmung des von Bunsen gefundenen Werthes mit den von den andern Experimentatoren erhaltenen spricht deshalb sehr für die Richtigkeit der Regnault'schen Angabe über die specifische Wärme des Wassers. Denn wenn die specifische Wärme des Wassers in der That in dem Maasse veränderlich wäre, wie es etwa nach den Versuchen von Jamin der Fall sein sollte, so hätte Bunsen einen beträchtlich kleinern Werth erhalten müssen[1]. Setzen wir nach den Regnault'schen Werthen die mittlere specifische Wärme zwischen 0^0 und 100^0 gleich 1,005, die wahre bei etwa 15^0 gleich 1,0008, so würde der Werth von Bunsen in der von den andern Physikern gewählten Einheit

$$80{,}025 \cdot \frac{1{,}005}{1{,}0008} = 80{,}36,$$

somit fast identisch gleich dem von Hess gefundenen Werthe.

---

1) Der eine der beiden Person'schen Versuche, aus denen ich oben für L den Werth 79,75 ableitete, setzt z. B. die specifische Wärme zwischen 5^0 und 16^0, also die wahre bei $10^0{,}5$ als Einheit. Da nach Jamin die wahre specifische Wärme des Wassers bei 10^0 gleich 1,011, die mittlere zwischen 0^0 und 100^0 gleich 1,059 ist, so würde Bunsens Werth in den Einheiten von Person bedeuten

$$80{,}025\ \frac{1{,}059}{1{,}011} = 83{,}82.$$

Man wird weder bei Bunsen noch bei den sämmtlichen übrigen Experimentatoren, die unter sich nahe übereinstimmen, einen solchen Fehler annehmen dürfen.

Um die Schmelzwärme anderer geschmolzener Körper aus der beim Erstarren gewonnenen Wärme zu erhalten, kann man dieselben Methoden anwenden, welche auch zur Bestimmung der specifischen Wärmen dienen; besonders benutzt sind die Erkaltungsmethode von Rudberg[1]) und die Methode der Mischungen von Person[2]). Bei Anwendung der Erkaltungsmethode bringt man die geschmolzenen Körper nach und nach in dasselbe Gefäss, in welchem man sie eine Anzahl Grade über dem Schmelzpunkt erbitzt, und bestimmt dann die Erkaltungsgeschwindigkeit. Da nun während des Erstarrens die Temperatur constant bleibt, liefert die Dauer der constanten Temperatur in Verbindung mit der bestimmten Erkaltungsgeschwindigkeit in der bei Anwendung der Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme besprochenen Weise die gesuchte Schmelzwärme. In dieser Weise erhielt Rudberg für die Schmelzwärme des Zinns 13,314, jene des Bleis 5,858.

Bei Anwendung der Mischungsmethode bringt man eine gewogene Quantität p des geschmolzenen Körpers, dessen Temperatur T sei, in das Calorimeter und beobachtet die Temperaturerhöhung des letztern gerade wie bei der Mischungsmethode, bis die Temperatur des abgekühlten festen Körpers gleich derjenigen des Calorimeters geworden ist. Kennt man die specifischen Wärmen des Körpers im festen und flüssigen Zustande, so erhält man aus diesem Versuche die Schmelzwärmen folgendermassen.

Sei p das Gewicht, T die Temperatur, C die specifische Wärme des geschmolzenen Körpers; sei τ seine Schmelztemperatur, λ die Schmelzwärme und c die specifische Wärme des festen Körpers, sei ferner t die schliessliche gemeinschaftliche Temperatur des Körpers und des Calorimeters; sei M der Wasserwerth und ϑ die Anfangstemperatur des Calorimeters. Während dann der geschmolzene Körper von T auf τ erkaltet, ist die von ihm abgegebene Wärme

$$p\,C\,(T-\tau),$$

beim Erstarren gibt er dann ab die Wärmemenge

$$p\,.\,\lambda$$

und bei der Abkühlung von τ auf t wieder $p\,.\,c\,(\tau-t)$. Diese gesammte Wärmemenge erwärmt dann die Wassermenge M von ϑ auf t, so dass die Gleichung besteht

$$p\,C\,(T-\tau)+p\,.\,\lambda+p\,c\,(\tau-t)=M\,(t-\vartheta),$$

eine Gleichung, in welcher alle Grössen ausser λ bekannt sind. Ist die specifische Wärme C des flüssigen Körpers nicht bekannt, so kann man auch diese bestimmen, indem man bei einem zweiten Versuche den geschmolzenen Körper bis zu einer Temperatur T' erwärmt. Man hat dann die ganz analoge Gleichung

$$p\,.\,C\,(T'-\tau)+p\,\lambda+p\,.\,c\,(\tau-t')=M\,(t'-\vartheta),$$

worin t' die Endtemperatur des Calorimeters bei dem jetzigen Versuche bedeutet. Um von allen sonstigen Bestimmungen unabhängig zu sein, kann man durch eine Reihe solcher Versuche selbst c bestimmen, also zugleich

---

1) *Rudberg,* Poggend. Ann. Bd. XIX.
2) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI, XXIV, XXVII.

die specifischen Wärmen des festen und flüssigen Körpers und die Schmelzwärme desselben.

Person hat so die Schmelzwärmen folgender Substanzen bestimmt:

Wasser	80,00	Zinn	14,251
Phosphor	5,034	Wismuth	12,640
Schwefel	9,368	Blei	5,369
Natronsalpeter	62,975	Zink	28,13
Kalisalpeter	47,371	Silber	21,07
Chlorcalcium	40,70	Quecksilber	2,83
Phosphors. Natron	66,80	Legirung 3 Wism. 2 Blei 2 Zinn	4,496
		" 2 " 1 " 2 "	4,687

Bei dieser Gelegenheit fand er eine eigenthümliche Beziehung zwischen der Schmelzwärme der Körper und den specifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustande, welche allerdings zunächst nur als eine empirische Regel zur Berechnung der Schmelzwärmen für eine Reihe von Körpern dienen kann, indess auch als solche von allgemeinerm Interesse ist.

Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche ein fester Körper bei der Temperatur t mehr enthält als bei 0^0, mit q und die specifische Wärme des festen Körpers mit c, so haben wir

$$q = c \cdot t.$$

Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche der geschmolzene Körper bei der Temperatur t' mehr enthält als der feste bei 0^0, mit Q, und ist die specifische Wärme des flüssigen Körpers gleich C, so werden wir setzen können

$$Q = a + C \cdot t'.$$

Wir machen dann die Voraussetzung, dass wenn der geschmolzene Körper bis auf 0^0 erkaltet werden könnte, ohne fest zu werden, seine specifische Wärme ungeändert dieselbe bleibt; die Grösse a ist dann jene Wärmemenge, welche der geschmolzene Körper bei 0^0 mehr enthält als der feste bei derselben Temperatur. Bei der Schmelztemperatur τ ist dann für den festen Körper

$$q = c \cdot \tau,$$

bei ebenderselben aber für den geschmolzenen Körper

$$Q = a + C\tau.$$

Die Differenz beider ist die zum Schmelzen verbrauchte Wärme

$$\lambda = Q - q = a + (C - c)\,\tau.$$

Die constante Grösse a lässt sich nun noch weiter bestimmen. Im Allgemeinen ist, wie wir sahen, C grösser als c. Setzen wir nun voraus, dass die specifischen Wärmen des festen und des geschmolzenen Körpers ganz constant sind, so wird bei einer gewissen niedrigen Temperatur $- T$, für welche

$$q = - cT$$

und

$$Q = a - CT$$

ist, Q gleich q werden. Daraus ergibt sich

$$a = (C - c)\, T$$

und dann weiter

$$\lambda = (C - c)\,(\tau + T).$$

Aus der specifischen Wärme des Eises 0,500, derjenigen des Wassers 1, und der Schmelzwärme des Wassers 80,00 ergibt sich dann für Wasser[1])

$$T = \frac{80{,}00}{1 - 0{,}500} = 160.$$

Bei 160° unter 0 wird also für Wasser $Q = q$, die Gleichung für λ wird daher

$$\lambda = (C - c)\,(\tau + 160).$$

Die eigenthümliche Beziehung zwischen der Schmelzwärme und den specifischen Wärmen ist nun die, dass dieselbe Gleichung für λ mit derselben Constanten 160 die Schmelzwärmen sämmtlicher von Person untersuchten nicht metallischen Körper zu berechnen gestattet. Folgende kleine Tabelle vergleicht die Resultate der Versuche und der Rechnung[2]).

Substanzen	Schmelzpunkt	Specifische Wärme der festen	Specifische Wärme der flüss. Subst.	Schmelzwärme beobacht.	Schmelzwärme berechn.
Wasser	0° C.	0,500	1,000	80,00	80,00
Phosphor	44,2	0,1788	0,2045	5,034	5,234
Schwefel	115	0,20259	0,234	9,368	9,350
Natronsalpeter	310,5	0,27821	0,413	62,975	63,4
Kalisalpeter	339	0,23875	0,33186	47,371	46,462
Chlorcalcium kryst.	28,5	0,345	0,555	40,70	39,58
Phosphors. Natron mit 25 Aq.	36,4	0,401	0,7467	66,80	66,47.

Eine Ausnahme von dieser Regel machen die Fette, wie Wachs und Butter, welche nicht plötzlich schmelzen, sondern ganz allmählich erweichen, so dass sich keine Grenze angeben lässt, wo sie noch fest und wo sie schon flüssig werden. Bei diesen Körpern ist die specifische Wärme mit der Temperatur sehr veränderlich; wenn sie anfangen zu erweichen, so wächst die specifische Wärme plötzlich sehr stark, oder vielmehr es wird dann schon ein Theil der Schmelzwärme zu innerer Arbeit verbraucht, indem das Erweichen ein Beginn des Schmelzens ist.

Für Metalle gilt diese Relation ebenfalls nicht, denn für diese ist die

1) *Person*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XXI. Poggend. Ann. Bd. LXXIV.

2) *Person* a. a. O. und Ann. de chim et de phys. III. Sér. T. XXVII.

specifische Wärme im festen und flüssigen Zustande fast dieselbe, wie folgende von Person auf demselben Wege erhaltenen Resultate zeigen[1]):

Substanzen	Schmelzpunkt	Specifische Wärme fest	flüssig	Schmelzwärme
Zinn	232,7	0,05623	0,0637	14,252
Wismuth	266,8	0,0308	0,0363	12,640
Blei	326,2	0,0314	0,0402	5,369
Zink	415,3	0,09555	—	28,130.

Für die Schmelzwärmen der Metalle gibt Person eine andere empirische Formel, welche eine Relation aufstellt zwischen der Schmelzwärme und dem Elasticitätscoefficienten der Metalle. Ist q der Elasticitätscoefficient und s die Dichtigkeit der Metalle, ferner A eine Constante, so soll

$$\lambda = A q \left(1 + \frac{2}{\sqrt{s}}\right)$$

sein. Das Verhältniss der Schmelzwärmen zweier Metalle ist dann

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{q}{q'} \frac{1 + \frac{2}{\sqrt{s}}}{1 + \frac{2}{\sqrt{s'}}}.$$

Setzt man die Schmelzwärme des Bleis gleich 1, so findet man daraus für diejenige des Zinks 5,28 und diejenige des Zinns 2,42. Die oben angegebenen Resultate bestätigen diese Formel, denn nach diesen ist die Schmelzwärme des Zinks bezogen auf diejenige des Bleis 5,23 und diejenige des Zinns 2,65. Setzt man die Schmelzwärme des Zinks gleich 1, so gibt diese Formel für Cadmium $\lambda = 13{,}52$ und für Silber $\lambda = 20{,}38$. Direkte Versuche lieferten für Cadmium $\lambda = 13{,}66$, für Silber $\lambda = 21{,}07$.

Ohne uns zu weit in die theoretischen Speculationen Person's einzulassen, müssen wir doch erwähnen, wie sich derselbe es denkt, dass so ganz verschiedene Beziehungen für die Schmelzwärmen gültig sind. Nach Person zerfällt der Akt der Schmelzung in zwei Theile; es muss zunächst die Cohäsion der einzelnen Moleküle des festen Körpers überwunden werden, und dann müssen die Moleküle in die dem zweiten Aggregatzustande entsprechende Gleichgewichtslage gebracht werden. Zu jedem dieser Processe wird Wärme verbraucht, bei den verschiedenen Körpern ist aber die Menge der zu dem einzelnen Processe verbrauchten Wärme sehr verschieden. Das Maass der zur Ueberwindung der Cohäsion verbrauchten Wärme ist der Elasticitätscoefficient des Körpers, das heisst, eine je grössere Kraft nothwendig ist, um die Theilchen des Körpers durch einen Zug von einander zu entfernen, eine um so grössere Wärmemenge ist erforderlich, um beim Schmelzen die Cohäsion der Moleküle zu überwinden. Das Maass für die zur Ueberführung in die dem zweiten Aggregatzustande entsprechende Gleichgewichtslage nothwendige Wärme ist der Unterschied

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXIV. Poggend. Ann. Bd. LXXV.

zwischen den specifischen Wärmen des festen und des flüssigen Körpers. Denn dieser Unterschied zeigt, wie viel mehr Wärme in dem zweiten Aggregatzustande nothwendig ist, um dem Körper eine gleiche Temperaturerhöhung zu ertheilen. Die Schmelzwärme ist die Summe dieser beiden Wärmemengen; der eigentliche Ausdruck für die Schmelzwärme ist daher

$$\lambda = Aq\left(1 + \frac{2}{\sqrt{s}}\right) + (C - c)(\tau + 160).$$

Bei den metallischen Körpern ist nun der zweite Antheil verschwindend klein, wie sich daraus ergibt, dass $C - c$ fast gleich 0 ist. Deshalb wird bei den Metallen die Schmelzwärme durch den ersten Theil der Gleichung wiedergegeben. Bei den nicht metallischen Körpern dagegen ist die Cohäsion der Moleküle im festen Zustande nur sehr klein, deshalb verschwindet dort der erste Theil des Ausdrucks für λ[1]).

Aus der Person'schen Gleichung

$$\lambda = a + (C - c)\,\tau$$

folgt, dass die Schmelzwärme bei einem und demselben Körper eine andere wird, wenn der Schmelzpunkt sich ändert. Man kann z. B. Wasser oder Phosphor 10^0 bis 20^0 unter dem Schmelzpunkte flüssig erhalten. Wenn der Körper dann bei dieser Temperatur erstarrt, muss nach obiger Gleichung die freigewordene Wärme für jeden Grad um $C - c$ kleiner sein.

Ganz derselbe Ausdruck für die Aenderung der Schmelzwärme mit der Schmelztemperatur ergibt sich auch aus der mechanischen Wärmetheorie[2]). Denken wir uns die Gewichtseinheit einer Substanz, etwa Wasser von 0^0. Damit diese in Eis von $-t^0_1$ verwandelt werde, muss ihr eine gewisse Wärmemenge entzogen werden, und zwar muss ihr genau dieselbe Wärmemenge entzogen werden, einerlei bei welcher Temperatur das Wasser in Eis übergeht. Denn bezeichnen wir die Energie des Wassers bei 0^0 mit U_0, bei $-t_1^0$ mit U_1, so muss zunächst die der Energiedifferenz $U_0 - U_1$ entsprechende Wärmemenge abgegeben werden. Da aber der Werth der Energie U_1 der Gewichtseinheit Eis bei der Temperatur $-t^0_1$ nur von dem augenblicklichen Zustande des Eises, nicht von dem Wege abhängig ist, auf welchem es dahin gelangt ist, so ist $U_0 - U_1$ in allen Fällen dasselbe. Ferner wird bei der Verwandlung des Wassers in Eis ein gewisser Betrag von äusserer Arbeit geleistet, welcher, wenn der Druck, unter dem das Wasser steht, immer derselbe, einfach gegeben ist durch das Produkt aus dem Drucke p und der Differenz des Anfangs- und Endvolumens $p\,(v_1 - v_0)$. Da nun auch diese Volumina unabhängig davon sind, bei welcher Temperatur das Festwerden stattfindet, so ist auch die zu äusserer Arbeit verwandte Wärme immer dieselbe. Daraus folgt, dass die gesammte Wärmeabgabe unabhängig ist von der Temperatur, bei welcher das Gefrieren stattfindet.

Denken wir uns nun zunächst, das Wasser gefriere bei 0^0 und dann werde das Eis bis $-t_1^0$ abgekühlt, so ist die gesammte abgegebene Wärmemenge

---

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXVII.
2) *Clausius*, Abhandlungen etc. I. Abtheilung p. 98 ff.

$$Q = \lambda + c t_1,$$

wenn λ die Schmelzwärme bei 0^0 und c die specifische Wärme des Eises ist.

Wird dagegen das Wasser zunächst bis t^0 abgekühlt, dann gefrieren gelassen und nun weiter bis $t_1{}^0$ abgekühlt, so ist die gesammte abgegebene Wärmemenge

$$Q = \lambda' + Ct + c(t_1 - t),$$

wenn λ' die Schmelzwärme bei t^0 und C die specifische Wärme des Wassers ist. Aus beiden Gleichungen ergibt sich unmittelbar

$$\lambda = \lambda' + (C - c) \,.\, t$$

oder

$$\frac{\lambda - \lambda'}{t} = C - c,$$

also die Aenderung der Schmelzwärme ist für jeden Grad, um welchen der Schmelzpunkt erniedrigt wird, gleich der Differenz $C - c$. Für das Wasser nimmt also die Schmelzwärme für jeden Grad der Erniedrigung des Schmelzpunktes um 0,500, nach der Person'schen Bestimmung der specifischen Wärme des Eises ab, für -10^0 wird sie

$$\lambda' = 75{,}00.$$

Die Person'sche Formel

$$\lambda' = 0{,}500\,(\tau + 160)$$

liefert, wenn $\tau = -10^0$ gesetzt wird,

$$\lambda' = 75{,}00.$$

Dieselbe Entwicklung gilt natürlich für alle übrigen Körper. Eine experimentelle Prüfung dieses Satzes ist nicht leicht möglich, da, wie schon früher erwähnt wurde, das Festwerden eines überkälteten Körpers bei der niedrigern Temperatur nur beginnt, dann aber sofort in Folge der gewonnenen Wärme die Temperatur auf die normale Schmelztemperatur steigt.

§. 63.

Aenderung der Schmelztemperatur durch Druck. Man glaubte früher, die Schmelztemperatur eines Körpers sei durchaus constant, sie werde durch äussere Umstände nicht geändert, bis J. Thomson[1]) und Clausius[2]) aus der mechanischen Wärmetheorie ableiteten, dass der Schmelzpunkt eines Körpers abhängig sei von dem Drucke, unter welchem das Schmelzen oder Erstarren stattfinde. Es ergibt sich das sehr leicht folgendermassen.

Wir denken uns ein Kilogramm eines Körpers, der zum Theil fest, zum Theil geschmolzen ist; sei x die Menge des geschmolzenen Körpers.

---

1) *Thomson*, Philos. Transact. of the Edinburgh Royal Society. Vol. XVI. Phil. Magazin. III. Series. Vol. XXXVII.

2) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. LXXXI. Abhandlungen etc. I. Abtheilung. p. 92.

Wird nun diesem Gemenge, welches unter dem Drucke p stehen möge, die Wärmemenge dQ zugeführt, so wird dadurch die Temperatur nicht geändert, dagegen die Menge dx des Körpers geschmolzen. Bezeichnen wir nun die Schmelzwärme des Körpers mit λ, so wird

$$dQ = \lambda\, dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad a).$$

Wir können nun diese Wärmemenge ebenfalls durch die allgemeinen Gleichungen der Theorie ausdrücken, und zwar wird dann nach der Gleichung B) des §. 45

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} \{X dT + T dv\},$$

da, wie erwähnt, die Wärmezufuhr dQ keine Temperaturerhöhung hervorbringt, somit $dT = 0$ ist,

$$dQ = \frac{A T}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} \cdot dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad b).$$

Der in der letzten Gleichung stehende Quotient $\frac{dt}{dp}$ gibt uns die Aenderung der Temperatur dt, bei welcher der Schmelzungsvorgang eintritt, wenn der Druck sich um dp ändert; Gleichung a und b liefern für denselben

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A T}{\lambda} \cdot \frac{dv}{dx},$$

zur Bestimmung desselben haben wir demnach nur noch den Quotienten $\frac{dv}{dx}$ zu berechnen. Nennen wir das Volumen der Gewichtseinheit des flüssigen Körpers, unter dem Drucke p, s, dasjenige des festen σ, so können wir das Volumen des Gemisches v schreiben

$$v = s \,.\, x + (1 - x) \,.\, \sigma = \sigma + x\,(s - \sigma).$$

Schmilzt nun die Menge dx des festen Körpers, so nimmt die Menge x des geschmolzenen um dx zu, gleichzeitig ändert sich v um dv, so dass

$$v + dv = \sigma + (x + dx)\,(s - \sigma)$$

$$dv = dx\,(s - \sigma)$$

und damit wird

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A \,.\, T \,.\, (s - \sigma)}{\lambda}.$$

Es ergibt sich somit, dass die der Druckänderung dp entsprechende Aenderung der Schmelztemperatur dt wesentlich abhängt von dem Volumunterschiede des festen und flüssigen Körpers; ist das Volumen des flüssigen Körpers grösser als das des festen, so entspricht einer Vermehrung des Druckes eine Erhöhung der Schmelztemperatur, denn dann ist die rechte Seite der Gleichung

$$dt = \frac{A \,.\, T\,(s - \sigma)}{\lambda} \cdot dp$$

positiv. Ist dagegen das Volumen des flüssigen Körpers kleiner, so wird

die rechte Seite der Gleichung negativ, einer Vermehrung des Druckes entspricht somit eine Erniedrigung der Schmelztemperatur.

Letzteres ist, wie wir wissen, der Fall beim Wasser, das Volumen s der Gewichtseinheit Wasser ist, da wir als Einheit des Volumens das Kubikmeter zu nehmen haben, 0,001, jenes der Gewichtseinheit Eis ist nach der Beobachtung von Kopp, welcher für die Dichtigkeit des Eises 0,908 fand, $\sigma = 0,0011$. Setzen wir im Uebrigen in die Gleichung für dt die dem Wasser entsprechenden Werthe ein, und wählen als Einheit des Druckes den einer Atmosphäre, so wird

$$dt = -\frac{273 \,.\, 0{,}0001 \,.\, 10334}{430 \,.\, 80{,}00} \cdot dp$$

oder

$$\frac{dt}{dp} = -\,0^0{,}00820 \text{ C.}$$

Für die Druckzunahme einer Atmosphäre muss darnach die Schmelztemperatur um $0^0{,}00828$ C. sinken, oder wenn der Druck um 120,8 Atmosphären zunimmt, muss die Schmelztemperatur um 1^0 C. erniedrigt werden.

Diese Folgerungen sind zunächst für das Wasser von William Thomson und für andere Körper von Bunsen und Hopkins bestätigt worden. W. Thomson[1]) füllte einen Oersted'schen Compressionsapparat zum Theil mit Wasser, zum Theil mit klaren Eisstücken und senkte in denselben ein Thermometer, dessen Gefäss, um es vor dem Drucke zu schützen, welcher im Compressionsapparate ausgeübt wurde, in einer vollständig geschlossenen Röhre befestigt war. Um den obern Theil des Thermometers, wo die Ablesung gemacht wurde, rings frei von Eis zu erhalten, war das Thermometer durch einen Bleiring gesteckt, welcher das Eis in dem Gefässe herabdrückte, und bewirkte, dass das Gefäss des Thermometers ganz von Eis umgeben war. Ueber den Bleiring wurde dann wieder Eis gebracht, welches, specifisch leichter als das Wasser, dann den obern Theil des Compressionsgefässes ausfüllte. Schliesslich wurde dann das Gefäss mit Wasser vollgefüllt, und die Röhre mit dem Compressionskolben aufgesetzt. In dem Apparate war überdies eine oben geschlossene mit Luft gefüllte Röhre, um den ausgeübten Druck zu messen.

Das von Thomson angewandte Thermometer enthielt als Flüssigkeit Aether; das Gefäss war sehr gross, das Rohr sehr enge. Die Länge desselben war 165^{mm}, von denen $140^{\text{ mm}}$ in 220 Theile getheilt waren. In Eis, welches unter dem gewöhnlichen Luftdrucke schmolz, stand die Flüssigkeit in der Thermometerröhre bei dem Theilstrich 67, und eine Vergleichung des Thermometers mit einem andern, welches mit einer Fahrenheit'schen Skala versehen war, ergab, dass eine Temperaturänderung um 1^0 Fahrenh. den Aetherfaden um 71 Theilstriche verschob. Der Werth eines Grades am Aetherthermometer war somit $\frac{1}{71}{}^0$ Fahrenheit oder $0^0{,}0078$ C.

Bevor der Compressionskolben hinabgeschraubt wurde, zeigte das Aetherthermometer 67^0 oder 0^0 an; als nun comprimirt wurde, sank das Thermometer rasch und blieb bei $59^0{,}5$ stationär, als der Druck im Innern

---

1) *W. Thomson*, Philos. Magazin. III. Ser. Vol. XXXVII. Poggend. Ann. Bd. LXXXI.

auf 8,1 Atmosphären gesteigert war. In einem zweiten Versuche sank das Thermometer auf 50,5 und blieb dort stationär, als der Druck auf 16,8 erhalten wurde. Das Thermometer stand im schmelzenden Eise, der Versuch beweist also, dass unter Drucken, welche stärker sind als derjenige der Atmosphäre, das Eis schon in niedrigern Temperaturen flüssig wird. Die Schmelztemperatur war bei

$$8{,}1 \text{ Atmosph. um } 7{,}5 .\ 0{,}0078 = 0^0{,}0575 \text{ C.}$$
$$16{,}8 \quad \text{„} \quad \text{„} \ 16{,}5 .\ 0{,}0078 = 0^0{,}1287 \text{ C.}$$

erniedrigt worden, Aenderungen, welche zwar äusserst klein sind, welche sich aber, wie aus diesen Versuchen sich ergibt, noch hinlänglich scharf beobachten lassen.

Da bei dem ersten Versuche die Druckvermehrung 7,1, bei dem zweiten 15,8 Atmosphären betrug, so müssten nach der Theorie die Erniedrigungen des Schmelzpunktes sein

$$7{,}1 .\ 0{,}00820 = 0{,}0582 \text{ beobachtet } 0{,}0575$$
$$15{,}8 .\ 0{,}00820 = 0{,}1295 \quad \text{„} \quad 0{,}1287$$

Die beobachteten und berechneten Zahlen sind fast identisch.

Die Versuche von Thomson wurden später in etwas anderer Weise von Mousson[1]) mit gleich günstigem Erfolge wiederholt; er comprimirte einmal Wasser und fand, dass dasselbe bei hohem Druck niedrigen Temperaturen ausgesetzt nicht fest wurde, und comprimirte ein anderes Mal Eis und zeigte, dass dasselbe in niedrigen Temperaturen flüssig wurde. Um letzteres zu zeigen, wurde ein prismatisches Stahlstück seiner Länge nach durchbohrt. Der durch die Durchbohrung entstandene Hohlraum konnte an dem einen Ende durch eine Schraube fest verschlossen werden. An dem andern Ende konnte in denselben ein Stahlstempel eingeschoben werden, welcher durch eine Ueberwurfsschraube in den Hohlraum hineingepresst werden konnte. Es wurde nun an einem kalten Abend der Hohlraum, nachdem das eine Ende mit dem Stempel und der Schraube verschlossen war, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, in dieses ein Kupferstift eingesenkt, und der Apparat der Nachtkälte überlassen. Während der Nacht gefror das Wasser zu einem massiven Eiscylinder. Am Morgen wurde dann das andere Ende des Hohlraums mit der Schraube fest verschlossen, und das Prisma in umgekehrter Stellung, so dass der zuletzt angebrachte Schraubenverschluss unten war, an einem starken Balken befestigt. Der eingesenkte Kupferstift befand sich jetzt oben unmittelbar unter dem Stempel im dichten glasigen Eise eingefroren. Mit einem Hebel konnte dann die Ueberwurfsschraube gedreht, und so der Stempel mit grosser Kraft auf das Eis herabgedrückt werden. Wenn nun unter dem grossen durch Herabschrauben der Ueberwurfsschraube in dem Hohlraume ausgeübten Drucke das Eis flüssig geworden war, so musste der Kupferstift durch das Wasser auf die untere Schlussschraube herab fallen, und bei folgendem Oeffnen der letzteren zuerst aus dem Hohlraum hervortreten, wenn auch bei dem, natürlich in niedriger Temperatur,

---

1) *Mousson*, Poggend. Ann. Bd. CV.

stattfindenden Oeffnen das durch den Druck geschmolzene Eis sofort wieder erstarrte. War das Eis fest geblieben, so blieb der Kupferstift eingefroren und es trat beim Oeffnen der untern Schlussschraube zuerst ein Eiscylinder und in dessen zuletzt austretendem Ende der Kupferstift hervor.

Um jede Erwärmung zu vermeiden, war der ganze Apparat von einer Kältemischung umgeben, deren Temperatur — 21^0 bis — 18^0 C. war. Als man nun den Stahlstempel um circa 9^{mm} in den Hohlraum eingepresst hatte, und dadurch im Innern des Apparates einen Druck erzeugt hatte, welchen Mousson auf 13000 Atmosphären schätzt, und dann die untere Schlussschraube öffnete, während der Apparat immer in der Kältemischung gehalten wurde, trat zuerst der erwähnte Kupferstift aus der Oeffnung hervor und erst nach diesem ein Eiscylinder. Dadurch war unzweifelhaft bewiesen, dass das Eis unter jenem hohen Drucke bei — 18^0 flüssig gewesen war, dass also durch hinlänglichen Druck der Schmelzpunkt des Eises um 18^0 erniedrigt werden kann.

Wenn hiernach auch der Schmelzpunkt des Eises ein nicht ganz constanter, sondern mit dem äussern Drucke variabler ist, so ergibt sich doch zugleich, dass diese Aenderung so äusserst gering ist, dass wir zur Bestimmung der fixen Punkte des Thermometers ihn als fest ansehen können.

Die Erhöhung der Schmelztemperatur durch Druck hat Bunsen am Wallrath und Paraffin nachgewiesen[1]). Zu dem Zwecke wurde ein sehr dickwandiges ungefähr 30 Centimeter langes Glasrohr von strohhalmdickem Lumen an dem einen Ende zu einem feinen ungefähr 50 Cm. langen, an dem andern Ende zu einem ungefähr 4 Cm. langen, etwas weitern Rohre ausgezogen und das kürzere Rohr so umgebogen (Fig. 88), dass es der Glasröhre parallel aufwärts stieg. Das längere Rohr *ab* wurde dann getheilt und calibrirt. Der getrocknete und vorher erhitzte Apparat wurde durch Aufsaugen mit getrocknetem Quecksilber ganz gefüllt, und das Rohr bei *a* zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde dann bei *d* etwas Quecksilber ausgetrieben und statt dessen dort die zu untersuchende Substanz eingeführt. Ist darauf das Rohr bei *d* zugeschmolzen, so wird es bei *a* wieder geöffnet und, indem man den Apparat 1^0 bis 2^0 über die Schmelztemperatur des bei *d* eingebrachten Körpers erwärmt, etwas Quecksilber bei *a* ausgetrieben. Man lässt dann den Apparat wieder erkalten und schliesst, während man Barometerstand und Thermometerstand beobachtet, den Apparat wieder bei *a*. Taucht man nun den Apparat in warmes Wasser, so dehnt sich das in dem Rohr enthaltene Quecksilber aus und erzeugt in demselben einen Druck, welchen man aus der Volumverminderung der Luft in dem Rohre *ab* bestimmen und den man bei ungeänderter Temperatur des Wassers beliebig ändern kann, indem man den Apparat mehr oder weniger tief in das warme Wasser einsenkt. Das Wasser wird dann etwas über den Schmelzpunkt der Substanz unter gewöhnlichem Drucke erwärmt, und der Apparat allmählich so tief in das Wasser eingesenkt, dass die Sub-

Fig. 88.

1) *Bunsen*, Poggend. Ann. Bd. LXXXI.

stanz, welche beim Eintauchen des Rohres bis *d* flüssig wurde, in Folge des vermehrten Druckes wieder erstarrt. Indem man dann zugleich den Druck im Innern des Apparates am Manometer *ab* und die Temperatur des Wassers beobachtet, erhält man die Schmelztemperatur bei dem erhöhten Druck.

Die von Bunsen erhaltenen Resultate sind folgende:

Wallrath.		Paraffin.	
Druck in Atmosph.	Erstarrungs-temperatur.	Druck in Atmosph.	Erstarrungs-temperatur.
1	47°,7	1	46°,3
29	48°,3	85	48°,9
96	49°,7	100	49°,9
141	50°,5		
156	50°,9		

Man sieht also, wie die Aenderungen viel bedeutender sind als beim Wasser.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte Hopkins[1]) bei einer Untersuchung der Schmelztemperaturen von Wallrath, Wachs, Schwefel und Stearin. Die Substanzen wurden in einen Cylinder eingeschlossen und mit einem Stempel comprimirt, und der Moment des Flüssigwerdens bestimmt, indem man beobachtete, ob eine eiserne Kugel auf den Boden des Cylinders hinabsank. Hopkins erhielt folgende Resultate:

Druck	Schmelztemperatur von			
in Atmosph.	Wallrath	Wachs	Schwefel	Stearin
1	51° C.	64°,5 C.	107°,0 C.	72°,5 C.
519	60° „	74°,5 „	135°,2 „	73°,6 „
792	80°,2 „	80°,2 „	140°,5 „	79°,2 „

Es findet also allgemein ein mit dem Drucke stetiges Steigen der Schmelzpunkte statt.

§. 64.

Schmelzpunkte der Legirungen und Lösungen. Wenn man zwei verschiedene Substanzen zu einem Gemische zusammenschmilzt, so ist der Schmelzpunkt dieses Gemisches stets von demjenigen der einzelnen Substanzen verschieden; im Allgemeinen findet man dann den Schmelzpunkt des Gemisches niedriger als den jeder der beiden Substanzen, welche das Gemische zusammensetzen. Folgende von verschiedenen Beobachtern gefundene Schmelzpunkte von Metalllegirungen lassen dieses deutlich hervortreten[2]).

---

1) *Hopkins*, Athenaeum 1854. p. 1207. Dingler's Polytechnisches Journal. Bd. CXXXIV. p. 314.

2) *Prechtl*, Jahrbücher des polytechn. Instituts zu Wien. I. Bd. Wien 1819.

Schmelzpunkte einiger Metalllegirungen.

Blei	330^0 C.	1 Thl. Zinn 1,5 Blei . .	211^0 C.
Wismuth	265 „	1 „ „ 2 „ . .	227 „
Zinn	230 „	1 „ „ 3 „ . .	250 „
1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn .	189 „	1 „ „ 4 „ . .	259 „
1 „ „ 1,5 „ „ .	169 „	1 „ „ 5 „ . .	267 „
1 „ „ 2 „ „ .	171 „	1 „ „ 6 „ . .	270 „
1 „ „ 3 „ „ .	180 „	8 Thl. Wismuth, 8 Thl. Blei, 3 Thl. Zinn . .	94,5 „
1 „ „ 4 „ „ .	186 „	8 Thl. Wismuth, 8 Thl. Blei, 8 Thl. Zinn . .	123,3 „
1 „ „ 5 „ „ .	192 „	8 Thl. Wismuth, 16 Thl. Blei, 12 Thl. Zinn . .	140,^{0} „
1 „ „ 6 „ „ .	194 „	8 Thl. Wismuth, 30 Thl. Blei, 24 Thl. Zinn . .	119,^{0} „

Ausser den Blei-Zinn-Legirungen mit grossem Bleigehalt sind, wie man sieht, die Schmelzpunkte der Legirungen niedriger wie diejenigen der einzelnen Bestandtheile; am auffallendsten ist die Erniedrigung der Schmelztemperatur bei der ersten der angeführten Legirungen aus Wismuth, Blei und Zinn, welche schon im siedenden Wasser flüssig ist. Einen noch niedrigern Schmelzpunkt hat das Rose'sche Metallgemisch, welches aus 2 Theilen Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn besteht; Ermann bestimmt denselben zu 94^0 C. Für Gemische von fetten Säuren hat Heintz[1]) dasselbe nachgewiesen, auch für diese ist der Schmelzpunkt des Gemisches immer niedriger als derjenige der schwerst schmelzbaren, häufig niedriger als derjenige der leichtest schmelzbaren Säure. Selbst wenn man zu einem Gemische zweier Säuren etwas einer schwerer schmelzbaren Substanz hinzufügt, wird der Schmelzpunkt noch weiter erniedrigt. So schmilzt Stearinsäure bei 69^0, Palmitinsäure bei 62^0, ein Gemische aus 30 Theilen Stearinsäure und 70 Theilen Palmitinsäure jedoch schon bei 55^0. Auch für andere Substanzen ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes in Gemischen vielfach beobachtet und zu technologischen Zwecken angewandt; die sämmtlichen Flussmittel, die dazu dienen, schwer schmelzbare Metalle leichter flüssig zu machen, beruhen darauf; häufig sind dieselben schwerer schmelzbar noch als die Metalle, zu denen sie hinzugesetzt werden. Stahl ist leichter schmelzbar als Eisen, obwohl derselbe vom Eisen sich nur durch einen Gehalt an Kohlenstoff unterscheidet.

Etwas ähnliches findet sich in der bekannten Thatsache, dass das Wasser aus Salzlösungen erst bei niedrigerer Temperatur gefriert als das reine Wasser. Aus einer Salzlösung gefriert reines Wasser, wie sich schon aus der bekannten Thatsache ergibt, dass in kältern Gegenden aus dem Meerwasser zur Salzgewinnung durch theilweises Gefrierenlassen eine salzreichere Flüssigkeit erhalten wird. Rüdorff[2]) hat das übrigens auch durch

1) *Heintz*, Poggend. Ann. Bd. XCII.
2) *Rüdorff*, Poggend. Ann. Bd. CXIV.

Versuche direkt nachgewiesen; er hat gezeigt, dass wenn eine aus Salzlösung erhaltene Eismenge noch Salz enthält, dieses nur mechanisch als Salzlösung eingeschlossen ist. Das aus Salzlösungen erhaltene Eis hat ein blätteriges Gefüge, und zwischen den einzelnen Schichten wird immer eine Quantität Lösung festgehalten.

Dieses Eis bildet sich aber aus Lösungen immer erst bei Temperaturen, welche je nach der Natur des gelösten Salzes und dessen Quantität mehr oder weniger weit unterhalb der Temperatur 0^0 liegen. Rüdorff hat diese Veränderungen des Gefrierpunktes des Wassers specieller untersucht. Zu dem Zwecke wurde die zu untersuchende Salzlösung in eine Kältemischung gestellt, und mit einem Thermometer stets umgerührt; war sie auf die vorher nahezu bestimmte Gefriertemperatur abgekühlt, so wurde durch ein hineingeworfenes Schneekörnchen die Eisbildung eingeleitet und dann die während längerer Zeit constante Temperatur als die Gefriertemperatur des Wassers aus der Lösung angenommen. So fand Rüdorff die Erniedrigung der Gefriertemperatur bei Lösungen von Kochsalz, welche enthielten

1	Thl.	Salz	auf	100	Wasser	zu $0^0,600$
2	„	„	„	„	„	„ $1^0,2$
4	„	„	„	„	„	„ $2^0,4$
6	„	„	„	„	„	„ $3^0,6$
8	„	„	„	„	„	„ $4^0,8$
10	„	„	„	„	„	„ $6^0,0$
12	„	„	„	„	„	„ $7^0,2$

Aus diesen und ähnlichen für 8 Salze angestellten Versuchen zieht derselbe den Schluss, dass alle Salze den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigen und weiter, dass die Temperaturerniedrigung des Gefrierpunktes dem Procentgehalte der Lösungen an Salz proportional sei, wobei als Procentgehalt der Lösung das auf 100 Theilen Wasser in derselben enthaltene Salz bezeichnet wird. Es ergibt sich das in der That aus obiger Tabelle mit aller Strenge, denn in demselben Verhältnisse, in welchem die in den Lösungen enthaltenen Salzmengen stehen, stehen auch die beobachteten Erniedrigungen der Gefriertemperatur.

Weitere Versuche zeigten indess, dass in Bezug auf letzteres Gesetz ein Unterschied in den Salzen zu machen ist. Bekanntlich krystallisiren aus Lösungen mehrere Salze, wie Chlorcalcium, mit einer gewissen Quantität Wasser, mit sogenanntem Krystallwasser. Für mehrere von diesen musste Rüdorff annehmen, dass dieselben im Wasser als wasserhaltige gelöst seien und als solche erniedrigend auf die Gefriertemperatur wirken, für andere jedoch, dass sie in der Lösung als wasserfreie gelöst seien. So erniedrigen Chlorcalcium, Chlorbarium die Gefriertemperatur als wasserhaltige Salze, salpetersaurer Kalk und kohlensaures Kali als wasserfreie. Zu derselben Annahme über die Constitution der Lösungen war ich schon früher durch die demnächst zu erwähnende Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch gelöste Salze geführt worden[1]), und zwar findet Rüdorff, dass

---

1) *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CX.

er dieselben Salze in der Lösung als wasserfreie oder als wasserhaltige annehmen muss, welche ich als solche angesehen hatte.

§. 65.

Wärmeverbrauch beim Auflösen von Salzen. Ebenso wie zu dem Schmelzen wird auch zu jeder andern Ueberführung fester Körper in den zweiten Aggregatzustand, so beim Auflösen löslicher Körper in einer Flüssigkeit Wärme verbraucht. Wenn man, am besten feingepulvertes, Salz in Wasser wirft, durch Umrühren dasselbe rasch löst, so zeigt ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer eine Senkung der Temperatur um mehrere Grade. So kühlt sich eine bei 10^0 vorgenommene Mischung von einem Theil feingepulvertem Salmiak und zwei Theilen Wasser bei raschem Auflösen bis gegen 10^0 unter Null ab, die Mischung ist also ungefähr 20^0 kälter als die einzelnen Bestandtheile vor der Mischung.

Die Bestimmung der Auflösungswärme, wie wir die zur Auflösung gebrauchte Wärme bezeichnen wollen, ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, welche bei der Bestimmung der Schmelzwärme nicht vorhanden sind. Der für diese Bestimmung einzuschlagende experimentelle Weg ist durch die Natur der Sache bestimmt. Man löst eine gewogene Quantität Salz in einer gewogenen Quantität Wasser und beobachtet den Gang der Temperatur gerade wie bei den Bestimmungen der specifischen Wärme nach der Mischungsmethode, bis das Salz vollständig gelöst ist. Letzteres erkennt man daran, dass von da ab eine Aenderung der Temperatur der Lösung nur mehr in Folge des Einflusses der Umgebung stattfindet, also wenn man den Versuch so führt, dass am Schlusse desselben die Temperatur der Lösung niedriger ist als diejenige der Umgebung, dass dann wieder ein Steigen der Temperatur eintritt. In experimenteller Beziehung bietet also die Untersuchung keine Schwierigkeit; diese liegt darin, dass man nicht in so einfacher Weise, wie bei den bisher besprochenen Versuchen die Wärmemengen bestimmen kann, welche den beobachteten Temperaturerniedrigungen entsprechen. Bei allen bisherigen Wärmemessungen konnten wir die Versuche so führen, dass wir die von den verschiedenen Körpern abgegebenen Wärmemengen direkt maassen. So erhielten wir die Schmelzwärmen, indem wir die bei dem Erstarren entwickelte Wärme in einem Calorimeter aufnahmen, und die in dem letztern eingetretene Temperaturänderung beobachteten. Die Aenderung in dem Wärmeinhalt des Calorimeters, welche aus dem Wasserwerthe desselben und der Temperaturänderung sich unmittelbar ergab, war dann die Schmelzwärme des betreffenden Körpers.

Anders bei der Lösung eines Körpers, bei dieser können wir aus der Temperaturänderung nicht einfach den Wärmeverbrauch ableiten, da die Ueberführung des Salzes aus dem festen in den flüssigen Zustand nicht allein durch jene Wärme bewirkt ist, welche durch die Abkühlung bei der Lösung gegeben ist, sondern da auch von dem im Wasser als innere Arbeit vorhandenen Arbeitsvorrath ein Theil zur Lösung verbraucht wird. Das ergibt sich allein schon aus der im vorigen Kapitel mitgetheilten Erfahrung, dass die specifische Wärme der Salzlösungen in der Regel kleiner ist als die mittlere der Bestandtheile, ja dass oft sogar die Lösung weniger Wärme

bedarf zu einer gleichen Temperaturerhöhung, als das in ihr enthaltene Wasser für sich gebrauchen würde. Es beweist das, dass bei der Lösung gleichzeitig eine Verminderung des Werkinhalts des Wassers eintritt, und das so gewonnene Werk wird dann mit zur Lösungsarbeit verwandt.

Sehen wir von der bei der Lösung durch etwa eintretende Volumänderung geleisteten Arbeit ab, und nehmen an, dass während der Lösung weder Wärme zu noch abgeführt ist, so ist die zur Ueberführung des festen Salzes in die flüssige Form verwandte Wärme einfach gleich der Differenz der Energie der getrennten Bestandtheile vor der Lösung und der entstandenen Lösung multiplicirt mit dem Wärmewerth der Arbeitseinheit. Als Energie der Lösung bezeichnen wir dann den Wärme- und Werkinhalt derselben, wie wir ihn erhalten würden, wenn wir die Lösung in einen Zustand überführen könnten, in welchem der Wärmeinhalt und die innere Arbeit gleich Null wäre, die Lösung aber noch als solche ohne Trennung ihrer Bestandtheile bestände.

Lösen wir demnach die Gewichtseinheit Salz von der Temperatur t in p Gewichtseinheiten Wasser von der Temperatur T und hat dann die Lösung die Temperatur ϑ, so können wir die zur Lösung verbrauchte Wärme setzen

$$Q = A\,(U_t + p\,U'_T - (1+p)\,U''_\vartheta),$$

wenn wir mit U_t, U'_T, U''_ϑ die Energie der Gewichtseinheiten Salz, Wasser und Lösung bei den entsprechenden Temperaturen bezeichnen. Die Richtigkeit dieser Gleichung lässt sich noch in anderer Weise erkennen. Die zur Herstellung der Lösung geleistete Arbeit können wir auch als zum Werkinhalt der Lösung gehörig ansehen, somit als einen Theil der Energie derselben. Bezeichnen wir in diesem Sinne die Energie der Gewichtseinheit der Lösung bei der Temperatur ϑ mit $U_1\vartheta$, so wird

$$A\,(1+p)\,U_1\vartheta = Q + A\,(1+p)\,U''_\vartheta$$

und unsere Gleichung wird

$$A\,(U_t + p\,U'_T - (1+p)\,U_{1\vartheta}) = 0,$$

sie sagt also, dass die gesammte Energie der Lösung in der ihr zuletzt gegebenen Bedeutung gleich ist der Energie ihrer Bestandtheile, was mit unserer Voraussetzung zusammenfällt, dass die Herstellung der Lösung stattgefunden hat, ohne dass Wärme zugeführt oder fortgenommen ist.

Die Gleichung

$$Q = A\,(U_t + p\,U'_t - (1+p)\,U''\vartheta)$$

lässt nun erkennen, dass eine Bestimmung der zur Auflösung verbrauchten Wärme nicht möglich ist. Wie wir nämlich schon mehrfach hervorgehoben haben, lässt sich der wahre Werth der Energie eines Körpers auf keine Weise bestimmen, man kann nur die Aenderungen aus den Wärmemengen ableiten, welche erforderlich sind, um den Körper aus dem einen in den andern Zustand überzuführen. Nennen wir nämlich die Wärmemenge, welche zu der der Temperaturerhöung um 1^0 entsprechenden Energievermehrung der Gewichtseinheit Salz erforderlich ist, wofür wir bei der geringen zur Ausdehnung verwandten äussern Arbeit einfach die specifische Wärme

des Salzes einsetzen können, c, so ist die der Temperaturerhöhung dt entsprechende Wärmemenge gleich $c\,dt$ und damit wird

$$A \,.\, U_t = \int_0^t c\,dt + C,$$

worin die Summe von dem absoluten Nullpunkte der Temperatur bis zur Temperatur t von diesem Nullpunkte aus gerechnet zu nehmen ist, und in welcher C eine unbestimmbare Constante ist, welche den bei dem absoluten Nullpunkte noch vorhandenen Werkinhalt des Salzes bedeutet. Denn wenn wir auch den Wärmeinhalt bei dem absoluten Nullpunkte gleich Null zu setzen haben, den Werkinhalt dürfen wir bei festen und flüssigen Körpern doch nicht gleich Null setzen. In derselben Weise erhalten wir

$$A \,.\, p\, U'_T = p \int_0^T c'\,dt + C'$$

und

$$A\,(1+p)\,U''_\vartheta = \int_0^\vartheta (1+p)\,\varkappa\,dt + C'',$$

wenn C' und $\varkappa$ die specifischen Wärmen und C' und C'' die entsprechenden Constanten der innern Arbeit für Wasser und die entstandene Salzlösung bedeuten.

Jede dieser drei Summen lässt sich nur unter der Voraussetzung bilden, dass wir die Werthe c, c', $\varkappa$ als Functionen der Temperatur und die Constanten C, C', C'' kennen. Wir wissen indessen von diesen specifischen Wärmen nur, dass sie im Allgemeinen mit der Temperatur veränderlich sind und kennen die Werthe derselben nur innerhalb eines beschränkten Intervalls der Temperatur; von den Constanten C, C' und C'' kennen wir aber gar nichts.

Die Frage nach der Auflösungswärme eines Salzes lässt sich also gar nicht beantworten, wenn wir sie in dem Sinne stellen, welches die zur Ueberführung des festen Salzes in die flüssige Form und zur Diffusion des flüssig gewordenen Salzes in der Lösung verbrauchte Wärme ist.

Man kann die Frage nach der Lösungswärme eines Salzes noch in einer andern Weise stellen, in welcher sie einer exakten Beantwortung fähig ist, indem man nämlich jene Wärmemenge aufsucht, welche man einer Menge Salz und Wasser zuzuführen hat, um sie bei constanter Temperatur t in eine Lösung zu verwandeln. Diese Wärmemenge entspricht dann der innern Arbeit, welche geleistet werden, das heisst den getrennten Substanzen Wasser und Salz zugeführt werden muss, um sie in den der Lösung entsprechenden Zustand überzuführen, sie ist also die Wärme, welche zur Herstellung der Lösung verbraucht wird. Dieselbe ist, wenn wir bei der Temperatur t 1 Gr. Salz in p Gr. Wasser lösen und dabei eine Temperaturabnahme bis auf ϑ^0 beobachten, gleich der Wärmemenge, welche der entstandenen Lösung zugeführt werden muss, um sie wieder auf die Ausgangstemperatur t zu erwärmen. Bezeichnen wir diese Wärmemenge mit λ, so wird

$$\lambda = \varkappa\,(1+p)\,(t-\vartheta).$$

Für diese Wärmemenge ergibt sich nun unmittelbar, dass sie wesentlich von der Temperatur abhängig ist. Denn denken wir uns zunächst die Lösung bei t^0 hergestellt und dann bis 0^0 erkaltet, dann in einem andern Falle die getrennten Bestandtheile bis 0^0 erkaltet und die Lösung bei 0^0 hergestellt, so muss in beiden Fällen, da der Ausgangspunkt derselbe und der schliessliche Zustand der Körper der gleiche ist, auch die Menge der zu- und abgeführten Wärme dieselbe sein. Setzen wir die zugeführte Wärmemenge positiv, und nennen die bei 0^0 zur Lösung hinzuzuführende Wärmemenge Λ, so muss demnach

$$\lambda - \varkappa (1 + p) t = \Lambda - (c + p) t$$

$$\lambda = \Lambda - \left\{ \frac{c + p}{1 + p} - \varkappa \right\} (1 + p) t.$$

Das erste Glied in der Hakenklammer der rechten Seite ist die mittlere specifische Wärme der Bestandtheile der Lösung, das zweite die specifische Wärme der Lösung selbst; die Gleichung zeigt somit, dass, wenn die specifische Wärme der Lösung kleiner ist als die mittlere specifische Wärme der Bestandtheile, die zuzuführende Wärmemenge mit steigender Temperatur abnimmt, im andern Falle, wenn die specifische Wärme der Lösung grösser ist, dass sie zunimmt.

Für eine Temperatur T, welche sich aus der Gleichung ergibt

$$\Lambda = \left\{ \frac{c + p}{1 + p} - \varkappa \right\} (1 + p) T$$

ist $\lambda = 0$, es findet die Lösung ohne jegliche Wärmezufuhr bei constanter Temperatur statt, also lediglich auf Kosten der durch die Verminderung der specifischen Wärme disponibel gewordenen innern Arbeit.

In diesem Sinne ist die Auflösungswärme zunächst von Person[1]) und später in sehr ausgedehnter Weise in meinem Laboratorium von Winkelmann[2]) untersucht worden. Die Versuche von Person bestätigen den über die Veränderlichkeit von λ gezogenen Schluss, wie folgende Tabelle, welche die von Person für einige Salze beobachteten Werthe von λ und die daraus berechneten Werthe von Λ enthält, zur Genüge ergibt.

Name des Salzes	Wasser auf 1 Gr. Salz	t^0 C	λ	Λ
Kochsalz	3,64	15,3	8,34	10,34
"	3,64	15,9	8,98	11,04
"	3,64	16,2	8,43	10,54
				Mittel 10,64

1) *Person*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIII.
2) *Winkelmann*, Poggend. Ann. Bd. CXLIX.

Name des Salzes	Wasser auf 1 Gr. Salz	$t^0\,C$	λ	A
Kochsalz	7,28	18,7	13,34	18,39
"	7,28	17,3	13,12	17,79
"	7,28	16,3	13,76	18,16
"	7,28	16,2	13,81	18,18
"	7,28	10,3	14,90	17,68
"	7,28	0,16	18,67	17,71
			Mittel	18,15
"	14,77	13,8	18,82	23,37
Phosphorsaur. Natron	5,0	35,4	58,55	51,08
"	10,0	28,8	63,81	56,32
"	10,0	30,4	64,21	56,31
"	20,0	27,8	63,92	57,34
Salpetersaur. Natron	1,60	3,2	36,28	36,10
"	5,00	22,7	47,05	46,62
"	10,00	20,1	52,52	55,39
"	10,00	19,3	52,77	55,53
"	20,00	22,8	55,68	59,3
Salpetersaures Kali	5,0	30,0	68,85	72,27
"	10,0	23,6	77,62	81,06
"	10,0	23,9	75,83	79,42
"	10,0	5,5	80,15	80,97
			Mittel	80,48
"	20,0	19,7	80,53	85,06
"	20,0	5,7	86,39	87,70
			Mittel	86,38

Person glaubte aus seinen Beobachtungen den weitern Schluss ziehen zu können, dass zur Herstellung einer Lösung von 1 Gr. Salz in Wasser eine ganz verschiedene Wärmemenge nöthig sei, je nach der Menge des Wassers, in welchem das Salz gelöst wird; er glaubte, dass je geringer diese Wassermenge sei, um so geringer auch die zur Herstellung erforderliche Wärmemenge sei, wie es in der That in obigen Versuchen der Fall ist. Indem Person die Wärmemenge λ als jene ansah, welche die Lösungsarbeit verrichtet, glaubte er, dass dieses Verhältniss in dem Lösungsvorgang begründet sei. Die Herstellung der Lösung besteht nämlich erstens in dem Flüssigmachen des Salzes und zweitens in der Vertheilung des gelösten Salzes in dem Lösungswasser. Wenn man nun auch die zu dem ersten Theile erforderliche Arbeit als constant annimmt, so ist doch die zur Verbreitung des flüssigen Salzes in der Lösung erforderliche Arbeit um so grösser, je grösser die Wassermenge ist, in welcher das Salz verbreitet werden muss. Wenn auch diese Anschauung des Lösungsvorganges unzweifelhaft richtig ist, so beruht der aus derselben gezogene Schluss auf die Abhängigkeit des Werthes von λ von der Wassermenge doch auf einer

irrigen Auffassung der Bedeutung von λ. Die Wärmemenge λ entspricht, wie wir sahen, jener Arbeit, welche der Lösung von aussen zugeführt werden muss, um die Lösung bei constanter Temperatur herzustellen, der grösste Theil der Lösungsarbeit wird dagegen auf Kosten des Werkinhalts von Wasser und Salz geleistet, wie sich aus der Verminderung der specifischen Wärme der Lösung gegenüber derjenigen der Bestandtheile ergibt. Der Werth von λ hängt daher nicht allein von der zu der Lösung überhaupt zu leistenden Arbeit, sondern ebenso wesentlich davon ab, ein wie grosser Theil dieser Arbeit von dem Werkinhalt der Bestandtheile geleistet wird, wie sehr also die specifische Wärme der Lösung gegenüber derjenigen der Bestandtheile vermindert wird.

Dass in der That die von Person aus seinen Versuchen geschlossene Beziehung für λ nicht allgemein existirt, ist dann auch durch die ausgedehnten Versuche von Winkelmann bewiesen worden. Das von Winkelmann benutzte Verfahren ist das im Anfang dieses Paragraphen beschriebene, und auch von Person angewandte; Winkelmann untersuchte indess eine bedeutend grössere Zahl von Verhältnissen zwischen Salz und Wasser und variirte die Temperatur sehr viel weiter als Person. Letzteres geschah vorzugsweise, um sich bei der Ableitung der Werthe von λ unabhängig von frühern Bestimmungen der specifischen Wärme der Salzlösungen zu machen, indem dieselbe gleichzeitig mit λ aus den Versuchen abgeleitet wurde.

Wie das geschehen kann, erkennt man leicht. Sei zunächst eine Lösung bei der Temperatur t_1 hergestellt, und sei dabei die Temperatur um Δ_1 gesunken, so ist nach der Bedeutung von λ_1

$$\lambda_1 = \varkappa (1 + p) \Delta_1$$

und daraus folgt

$$\Delta = \varkappa (1 + p) \Delta_1 + \left\{ \frac{c+p}{1+p} - \varkappa \right\} (1 + p) t_1 \dots (a)$$

Findet bei Herstellung derselben Lösung bei einer Temperatur t_2 die Temperaturerniedrigung Δ_2 statt, so erhalten wir für λ_2

$$\lambda_2 = \varkappa (1 + p) \Delta_2$$

und daraus

$$\Delta = \varkappa (1 + p) \Delta_2 + \left\{ \frac{c+p}{1+p} - \varkappa \right\} (1 + p) t_2 \dots . (b).$$

Aus den Gleichungen (a) und (b) lässt sich natürlich Δ und $\varkappa$ berechnen, letzteres wird

$$\varkappa = \frac{(c + p)(t_2 - t_1)}{(1 + p)(t_2 - t_1 + \Delta_2 - \Delta_1)}.$$

Werden hierbei die Temperaturen t_2 und t_1 hinreichend weit auseinander genommen, so ist diese Methode zur Bestimmung der specifischen Wärmen der Salzlösungen eine sehr genaue, ja vielleicht die genaueste von allen. Denn da die Differenz der mittlern specifischen Wärmen der Bestandtheile und der wahren specifischen Wärmen, also der Coefficient

$$\frac{c+p}{1+p} - \varkappa$$

in obigen Gleichungen immer nur einen kleinen Werth hat, so ist ein kleiner

Unterschied in dem Werthe von $\varkappa$ auf den Werth des zweiten Gliedes der Gleichungen (a) und (b) von sehr grossem Einfluss; damit wird aber der Werth von Λ um so mehr beeinflusst, je höher die Temperatur ist, bei welcher die Lösung hergestellt wird. Eben deshalb wird durch die gleichzeitige Bestimmung der Werthe von $\varkappa$ und Λ auch die Genauigkeit der letztern eine beträchtlich grössere.

Als Beispiel der hierdurch erreichbaren Genauigkeit geben wir in folgender Tabelle einige der von Winkelmann gefundenen Werthe für Kaliumnitrat.

Wasser auf 1 Gr. Salz p	t	$\frac{c+p}{1+p}$	$\varkappa$	λ	Λ	Mittel Λ_m	$\Lambda_m - \Lambda$
32,73	5,498	0,97742	0,96734	87,44	89,31	89,43	+ 0,12
"	6,814	"	"	87,03	89,35	"	+ 0,08
"	27,519	"	"	80,28	89,64	"	— 0,23
"	27,772	"	"	80,04	89,48	"	— 0,05
"	55,054	"	"	70,68	89,40	"	+ 0,03
"	55,557	"	"	70,52	89,41	"	— 0,02
24,10	4,215	0,96968	0,95753	85,89	87,17	87,17	— 0,00
"	4,452	"	"	86,01	87,37	"	— 0,20
"	27,134	"	"	78,60	86,87	"	+ 0,30
"	28,263	"	"	78,52	87,14	"	+ 0,03
"	57,990	"	"	69,44	87,12	"	+ 0,05
"	58,089	"	"	69,66	87,37	"	— 0,20
11,9	27,500	0,94098	0,92062	75,53	82,75	82,96	+ 0,21
"	27,730	"	"	75,91	83,20	"	— 0,24
"	60,842	"	"	67,02	83,00	"	— 0,04
"	61,182	"	"	66,83	82,90	"	+ 0,06

Wie man sieht, und ähnlich war es in allen Fällen, unterscheiden sich die aus den verschiedenen Temperaturen für Λ abgeleiteten Werthe stets nur äusserst wenig, ein Beweis, dass auf diesem Wege eine sehr grosse Genauigkeit zu erreichen ist.

Aus den Versuchen von Winkelmann ergibt sich nun, dass die von Person aus seinen Versuchen abgeleitete Folgerung über die Abhängigkeit von λ von der Wassermenge, in welcher das Salz gelöst ist, keineswegs allgemein gilt, sondern dass die Abhängigkeit des Werthes λ von der Wassermenge in verschiedenen Temperaturen sehr verschieden ist, dass λ in gewissen Temperaturen mit der Wassermenge wächst, in andern dagegen mit steigender Wassermenge abnimmt.

So fanden sich für Chlorammonium folgende Werthe für Λ und λ_{50}

p	Λ	λ_{50}
33,0	84,38	55,4
17,5	82,98	56,0

p	A	λ_{50}
10,0	80,17	56,3
6,6	79,83	56,5
4,0	76,21	57,6,

während also bei 0° die zuzuführende Wärmemenge mit steigender Wassermenge zunimmt, nimmt sie bei 50° mit steigender Wassermenge ab.

Aehnliches ergab sich für Chlorkalium, wenn man die Werthe von λ für die Temperatur 100° berechnet.

Wenn der Person'sche Schluss über die Abhängigkeit der Werthe λ von der Wassermenge allgemein richtig wäre, so würde sich aus demselben ergeben, dass die aus der Gleichung

$$A = \left\{ \frac{c + p}{1 + p} - \varkappa \right\} (1 + p) T$$

sich ergebende Temperatur T

$$T = \frac{A}{\left\{ \frac{c + p}{1 + p} - \varkappa \right\} (1 + p)},$$

bei welcher die Lösung ohne Aenderung der Temperatur erfolgt, also λ gleich 0 ist, eine um so höhere sein müsste, je grösser der Werth von p ist. Auch das ist nicht der Fall, für Kochsalz ergibt sich bei $p = 19,4$ aus

$$A = 24,2, \quad c = 0,214, \quad \varkappa = 0,9443$$
$$T = 71^0$$
$$p = 5,8, \quad A = 16,31, \quad c = 0,214, \quad \varkappa = 0,85259$$
$$T = 74^0$$
$$p = 3,8, \quad A = 11,95, \quad c = 0,214, \quad \varkappa = 0,80725$$
$$T = 80^0$$

also es zeigt sich, dass bei abnehmender Wassermenge die Temperatur, für welche $\lambda = 0$ wird, steigt, ein Beweis, dass auch dort die Wärmemenge λ in allen Temperaturen, die über 70° liegen, mit abnehmender Wassermenge zunimmt.

Daraus ergibt sich, dass es keineswegs richtig ist, wenn man ziemlich allgemein annimmt, dass die Verdünnung einer gegebenen Salzlösung mit Wasser stets eine Temperaturerniedrigung bewirke, es hängt auch das wesentlich von der Temperatur ab, bei der die Verdünnung vorgenommen wird. In Temperaturen, bei denen λ mit steigender Wassermenge wächst, bewirkt die Verdünnung eine Temperaturerniedrigung, wenn λ mit steigender Wassermenge abnimmt, tritt eine Temperaturerhöhung ein.

In Bezug auf die Werthe von A in der Abhängigkeit von der Wassermenge liess sich ein bestimmtes Gesetz nicht erkennen, Winkelmann stellte diese Abhängigkeit deshalb durch Interpolationsformeln dar, wegen deren ebenso wie wegen der von demselben aufgestellten Formeln für die specifischen Wärmen der Lösungen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Die Auflösungswärme der Salze wendet man bei sogenannten Kälte-

mischungen an, um sehr niedrige Temperaturen zu erzeugen. Verhindert man nämlich, dass bei der Auflösung eines Salzes der Flüssigkeit von aussen Wärme zugeführt wird, so wird die gesammte Wärme, welche zur Verflüssigung des Salzes verbraucht wird, der Flüssigkeit selbst entzogen, dieselbe erfährt daher eine entsprechende Abkühlung. So erhält man, wie vorhin erwähnt wurde, durch die Mischung von 1 Theile Salmiak und 2 Theilen Wasser eine Abkühlung von + 10⁰ auf — 10⁰ C. Gleiche Theile Schwefelcyankalium und Wasser kühlen sich von + 18⁰ auf — 21⁰,3 C. ab.

Viel bedeutender ist noch die Abkühlung, wenn man die Kältemischung anstatt aus Wasser und Salz, aus Schnee oder gestossenem Eise und Salz herstellt. Durch die Molekularanziehung zwischen den Theilen des Salzes und des Schnees wird nämlich letzterer flüssig und in dem flüssig gewordenen Schnee oder Eise löst sich dann das Salz auf. Die Wärmebindung ist dann eine doppelte, einmal bei der Ueberführung des Schnees in den flüssigen Zustand, dann bei der Lösung des Salzes, und die Abkühlung wird dann bis zur Gefriertemperatur der Lösung reichen, weiter jedoch nicht, da bei weiterer Temperaturerniedrigung ein Theil des Wassers wieder friert, und durch die dann frei werdende Wärme die Temperatur wieder bis zum Gefrierpunkt der Lösung steigt. In der That wird dieses auch durch den Versuch bestätigt; mischt man ungefähr 1 Kilogramm Schnee mit $^1/_3$ Kilogramm Kochsalz, so erhält man eine flüssige Masse, deren Temperatur — 21⁰ C. ist. Das ist nach den Versuchen von Rüdorff der Gefrierpunkt einer gesättigten Salzlösung. Zum Schmelzen des Schnees werden allein in dem Falle 79 Wärmeeinheiten verbraucht, würde derselbe also plötzlich flüssig werden, so würde allein dadurch die Temperatur des Gemisches ungefähr — 79⁰ werden. Da nun aber unterhalb — 21⁰ das Wasser aus der Lösung wieder gefrieren würde, so wird zunächst auch nur so viel Schnee und Kochsalz flüssig, dass diese Temperatur erreicht wird, also etwa $^1/_4$ des Gemisches. Auf dieser Temperatur wird dann das Gemische stehen bleiben, bis die ganze Menge in Folge der von aussen hinzutretenden Wärme flüssig geworden ist. Hieraus ergibt sich zugleich, dass die angeführte Mischung aus Schnee und Kochsalz, welche gerade eine gesättigte Lösung liefert, die wirksamste aus Schnee und Kochsalz herstellbare Kältemischung ist. Nähme man weniger Kochsalz, so würde die Abkühlung nur bis zu dem Gefrierpunkt dieser Lösung reichen können, also, da weniger concentrirte Lösungen einen höhern Gefrierpunkt haben, nicht bis — 21⁰ gehen können. Nimmt man mehr Kochsalz, so wird die Temperatur allerdings — 21⁰ werden, indess wird diese nicht von so langer Dauer sein, als bei der gerade gesättigten Lösung, da dann ein Theil des Kochsalzes ungelöst bleibt, und der ungelöste Theil auf diese niedrige Temperatur gebracht und dort gehalten werden muss. Wenn dann von aussen Wärme zutritt, so wird auch dieses Kochsalz mit erwärmt, und da somit die bei der neuen Schmelzung verbrauchte Wärme zum Theil aus dem erwärmten Kochsalz genommen wird, so sieht man, dass das Gemische früher vollständig geschmolzen werden muss. Diese Schlüsse sind durch vielfache Versuche von Rüdorff bestätigt worden[1].

Mischt man in gleicher Weise 3 Theile krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl + 6\,Aq$) und 2 Theile Schnee oder zerstossenes Eis, so erhält man

1) Man sehe *Rüdorff*, Poggend. Ann. Bd. CXXII.

eine Temperatur von — 33°; nach Rüdorff berechnet sich die Gefriertemperatur der Lösung zu — 34°. Ein Gemisch von 2 Theilen Chlorcalcium und 1 Theil Schnee gibt die Temperatur — 42°.

Sehr wirksame Kältemischungen kann man auch durch Vermischen von Schnee und solchen Flüssigkeiten hervorbringen, welche wegen ihrer Verwandtschaft zum Wasser den Schnee zum Schmelzen bringen, und welche dann mit Wasser gemischt einen sehr niedrigen Gefrierpunkt haben. Das ist z. B. der Fall bei Mischungen von Schnee und Schwefelsäure oder irgend einer andern der erst in niedrigen Temperaturen gefrierenden Säuren, Salpetersäure, Salzsäure etc. Die Kälte entsteht dann lediglich durch die beim Schmelzen des Schnees verbrauchte Wärme, und der niedrigste zu erreichende Temperaturgrad ist der Gefrierpunkt des entstandenen Flüssigkeitsgemisches.

§. 66.

Sieden der Flüssigkeiten. Wenn man die festen Körper bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, so gehen sie aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand über; erwärmt man die flüssigen Körper dann weiter und weiter, so dehnen sich dieselben zunächst aus; bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, zeigen dann aber die Flüssigkeiten eine dem Schmelzen analoge Aenderung, sie nehmen den dritten Aggregatzustand an, sie verwandeln sich in Dampf. Wird z. B. dem auf 100° erhitzten Wasser noch mehr Wärme zugeführt, so sieht man, wie im Innern des Wassers sich Blasen bilden, vorzugsweise von den Wänden aus; diese Blasen steigen auf, heben zum Theil das darüber befindliche Wasser empor und versetzen es in Wallung. Beim Aufsteigen vergrössern sich die Blasen immer mehr, und wenn sie die Oberfläche des Wassers berühren, so platzen sie, und der in ihnen enthaltene Dampf entweicht in die umgebende Luft, in welcher derselbe in Form von Wolken uns sichtbar wird. Wird das Sieden der Flüssigkeit hinlänglich lange fortgesetzt, so kann man auf diese Weise die gesammte Flüssigkeit in Dampf verwandeln und aus dem Gefässe vertreiben.

Dasselbe, was beim Schmelzen der Körper erwähnt wurde, gilt auch vom Sieden derselben, alle Körper sieden, wenn wir voraussetzen, sie stehen unter dem Drucke der äussern Atmosphäre, 760^{mm}, bei einer ganz bestimmten für jeden flüssigen Körper besondern und ihn charakterisirenden Temperatur. Die Siedetemperaturen der verschiedenen Körper sind sehr verschieden, sie liegen zwischen den weitesten Grenzen, einige sieden schon in sehr niedrigen Temperaturen, zum Theil unter 0°, wie die schweflige Säure bei — 10°, Schwefeläther bei 36°, Alkohol bei 78°, andere erst in höheren Temperaturen, so das Quecksilber bei 350°, Leinöl bei 316°, Phosphor bei 290°. Einige Körper, wie die schwer schmelzbaren Metalle, ist es noch nicht gelungen, bis zur Siedetemperatur zu erwärmen, wir sind indess berechtigt anzunehmen, dass auch diese zum Sieden gebracht werden könnten, wenn wir im Stande wären, hinlänglich hohe Temperaturen zu erzeugen. Nur diejenigen Körper können nicht zum Sieden gebracht werden, welche in Folge der Temperaturerhöhung eine chemische Zersetzung, eine Aenderung ihrer Zusammensetzung erleiden.

Die Flüssigkeiten sieden nicht nur bei einer bestimmten Temperatur, sondern sie zeigen auch darin ein ganz analoges Verhalten, wie bei dem

Schmelzen, dass während des Siedens die Temperatur ganz constant dieselbe bleibt. Tauchen wir das Thermometer in siedendes Wasser, so zeigt das Quecksilber, unbedeutende Schwankungen abgerechnet, dieselbe Temperatur, so lange das Wasser siedet; es sinkt, sobald das Wasser aufhört zu sieden, und steigt nur, wenn man mit dem Erhitzen des Gefässes fortfährt, nachdem alles Wasser aus dem Gefäss verdampft ist.

Da nun ebenso wie bei dem Schmelzen aus dem Feuer Wärme in die Flüssigkeit übergeht, so lange man erhitzt, so folgt, dass auch beim Sieden, beim Uebergange der Flüssigkeiten in den dritten Aggregatzustand Wärme verbraucht wird. Dass dieser Wärmeverbrauch beim Sieden zur Ueberführung der Flüssigkeiten in die Dampfform ebenso wesentlich ist, wie der Wärmeverbrauch beim Schmelzen, zeigt eine genauere Betrachtung des Siedens. Es reicht nämlich auch hier nicht aus, dass wir die Flüssigkeiten bis zur Siedetemperatur erhitzen, um sie in Dampf zu verwandeln, sondern es bedarf einer fortgesetzten Erwärmung und nur nach Maassgabe dieser Erwärmung ist das Sieden mehr oder weniger heftig. Bei starker Erwärmung wallt die Flüssigkeit stark, und Dampf entweicht in grosser Menge, bei schwacher Erwärmung dagegen geht die Dampfbildung auch nur langsam und allmählich vor sich.

Wir lassen hier die Angabe einiger Siedepunkte folgen, für weiteres auf die Lehrbücher der Chemie verweisend:

Tabelle der Siedepunkte einiger Flüssigkeiten,
unter dem Drucke von 760mm [1]).

Quecksilber	350° C.	Salpetersäure (1,522)	86° C.
Einf. Schwefelsäurehydrat	325 „	Benzol	80,4 „
Schwefel	447,5 „	Aethylalkohol	78,4 „
Terpentinöl	293 „	Essigsaures Aethyl	74,3 „
Phosphor	290 „	Methylalkohol	65,5 „
Benzoesaures Aethyl	209 „	Aceton	56,3 „
Oxalsaures Aethyl	184 „	Schwefelkohlenstoff	46,6 „
Jod	175 „	Aethyläther	34,9 „
Amylalkohol	131 „	Wasserfreie Schwefelsäure	25 „
Zinnchlorid	120 „	Aldehyd	20,8 „
Wasser	100 „	Chloräthyl	11 „

§. 67.

Aenderungen des Siedepunktes bei constantem Druck. Wir haben im Vorigen angegeben, dass die Siedetemperatur einer Flüssigkeit, wenn die Flüssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre, 760mm siedet, constant und immer dieselbe sei. Versteht man darunter die Temperatur, welche ein in die siedende Flüssigkeit getauchtes Thermometer zeigt, so

1) Theils nach der Zusammenstellung in Gehler's Physikal. Wörterbuch Bd. X. p. 1051 ff., theils nach Angaben von *Kopp*, Poggend. Ann. Bd. LXXII u. A.

findet man jedoch diesen Satz nicht mit aller Strenge richtig, man beobachtet vielmehr, dass sich merkliche, wenn auch nur kleine Abweichungen zeigen, je nach der Natur der Wände des Gefässes, in welchem die Flüssigkeit siedet. Die ersten genauern Beobachtungen dieser Art rühren von Gay-Lussac her[1]), welcher fand, dass die Temperatur des in einem Glasgefässe siedenden Wassers im Allgemeinen höher sei als diejenige des in einem Metallgefässe siedenden Wassers. Für letzteres gibt er an, dass, wie auch sonst die Form und Grösse des Gefässes gewesen sei, die Temperatur des Wassers immer gleich 100° sich gezeigt habe. In einem reinen Glasgefässe stieg dagegen das Thermometer bis auf 101°,23. Wurde in das Glasgefäss gepulvertes Glas gebracht, so sank die Temperatur des siedenden Wassers auf 100°,33, und wenn Metallfeilicht in das Glas gebracht wurde, so sank die Temperatur auf 100°. Munke[2]) und Rudberg[3]) fanden dieses bestätigt, letzterer fand die Temperatur des siedenden Wassers in einem eisernen Gefässe um 1°,3 C. niedriger als in einem gläsernen, und Munke gibt an, dass in verschiedenen Metallen und in verschiedenen Gläsern die Temperaturen des siedenden Wassers ebenfalls verschieden wären. Setzte er die Temperatur des in einem Gefässe aus weissem Glase siedenden Wassers gleich 100, so fand er sie in einem silbernen Gefässe um 0°,25, in einem von Platin um 0°,6 C., in Messing, Blei, Zinn um 0°,1—0°,2 tiefer. Dagegen war die Temperatur in einer Sorte grünen Glases um 0°,75, in einer andern um 0°,12, in einem Geschirre aus Fayence um 0°,35 und in einem irdenen Topfe ebenfalls um 0°,35 C. höher als in einem Glasgefässe.

Genauere Untersuchungen über diese Frage hat später Marcet angestellt[4]); er wies nach, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeiten in den Gefässen sehr verschieden geändert wird, je nach der Adhäsion der Flüssigkeiten zu den Gefässen. Je stärker die Adhäsion der Flüssigkeiten zur Substanz des Gefässes ist, um so höher ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit. Deshalb siedet das Wasser in Metallgefässen eher als in gläsernen, und deshalb wird der Siedepunkt in gläsernen Gefässen niedriger, wenn Eisenfeilicht hineingebracht wird. Besonders zwei Versuche sind es, welche den von Marcet aufgestellten Satz beweisen. Der erste zeigte ihm, dass wenn man einen Glaskolben, in welchem das siedende Wasser die Temperatur 101°,2 zeigte, im Innern mit einer dünnen Schicht Schwefel überzog, der Siedepunkt auf 99°,85 herabging, dass das Wasser dort um 0°,15 weniger warm war als in einem eisernen Gefässe. Als er die Innenwand des Ballons mit einer gleichförmigen dünnen Schicht Gummilack überzog, zeigte das siedende Wasser nur eine Temperatur von 99°,7. Zu demselben Resultate gelangte er, als er das Innere eines eisernen oder kupfernen Gefässes mit einer ebensolchen Schicht Gummilack überzog, die Temperatur des siedenden Wassers fand sich 99°,8. Der andere der erwähnten Versuche war folgender. Die Temperatur des siedenden Wassers in einem neuen Kolben von grünem Glas war 101°. In diesen Kolben wurde darauf con-

1) *Gay-Lussac*, Ann. de chimie par Guyton de Morveau. T. LXXXII. Ann. de chim. et de phys. T. VII.
2) *Munke*, Gilbert's Ann. Bd. LVII.
3) *Rudberg*, Poggend. Ann. Bd. XL.
4) *Marcet*, Poggend. Ann. Bd. LVII.

centrirte Schwefelsäure gebracht und mehrere Stunden darin gelassen, darauf wurde er mit heissem Wasser so lange ausgespült, bis in dem Spülwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr zu erkennen war. Wenn dann reines destillirtes Wasser in demselben zum Sieden gebracht wurde, so stieg die Temperatur des siedenden Wassers auf 105°—106°. Einen ganz ähnlichen Erfolg hatte die Behandlung eines andern Kolbens mit einer heissen concentrirten Lösung von kaustischem Kali. Vorher zeigte in demselben das siedende Wasser die Temperatur 101°, nach demselben die Temperatur 103°.

Wie wir im ersten Bande sahen, ist die Adhäsion des Wassers an reinem Glase weit bedeutender als an nicht reinem Glase. Die Wirkung der Schwefelsäure und des kaustischen Kalis ist nun aber eine vollständige Reinigung des Ballons, alle demselben fest anhaftenden Theilchen von organischem Staube, welche das mechanische Ausspülen mit heissem Wasser nicht mit fortnimmt, werden durch die Wirkung dieser ätzenden Substanzen fortgeschafft; die Innenwand des Ballons wird dadurch vollständig rein, und somit die Adhäsion des Wassers am Glase bedeutend grösser. Mit der vergrösserten Adhäsion des Wassers an der Gefässwand steigt, mit der verringerten sinkt die Temperatur des siedenden Wassers, wir sind somit berechtigt, in der Verschiedenheit der Adhäsion den Gruud dieser Temperaturänderung anzuerkennen.

Dieselben Resultate wie mit Wasser erhielt Marcet mit einigen andern Flüssigkeiten, auch diese zeigten beim Sieden eine verschiedene Temperatur, je nach der Beschaffenheit der Wände des Gefässes, in welchem sie zum Sieden gebracht wurden. So fand Marcet die Temperatur des siedenden Alkohols von 0,801 spec. Gewicht

im Metallgefäss	Glaskolben
78°,5	79°,20.

Auf einen andern Umstand, der die Temperatur der siedenden Flüssigkeit ganz beträchtlich erhöhen kann, ist zuerst von Donny[1]) aufmerksam gemacht, indem er zeigte, dass Wasser in reinen Glasgefässen sehr viel weiter über die Siedetemperatur erhitzt werden kann, wenn man es vorher sorgfältig von aller absorbirten Luft befreit. Dass in der That luftfreies Wasser weit über den Siedepunkt erhitzt werden kann, ohne zum Sieden zu kommen, und um so weiter, je vollkommener es luftfrei ist, ist dann später von Dufour[2]) in ausgedehnten Versuchen nachgewiesen worden. Dufour benutzte zum Studium dieser Erscheinung die im nächsten Paragraphen zu besprechende Abhängigkeit des Siedepunktes von dem äussern Druck. Wird der Druck, der auf der siedenden Flüssigkeit lastet, kleiner als der Druck einer Atmosphäre, so sinkt die Siedetemperatur. Bringt man also ein auf 100° erwärmtes Gefäss mit Wasser unter die Glocke einer Luftpumpe, und vermindert durch Auspumpen der Luft den auf dem Wasser lastenden Druck, so muss das Wasser, welches sich inzwischen abgekühlt hat, bei einem bestimmten tiefern Druck zum Sieden kommen. Da das Wasser sich fortdauernd abkühlt, hört das Sieden bald auf, vermindert man den Druck dann

---

1) *Donny*, Annales de chim. et de phys. III. Sér. T. XVI.
2) *Dufour*, Poggend. Ann. CXXIV.

wieder, so muss auch dann das Wasser bei einer bestimmten Temperatur zum Sieden kommen. Dufour fand nun, dass, wenn das Wasser mehrfach zum Sieden gebracht und dadurch die Luft ausgetrieben war, es bei einer gegebenen Temperatur, welche durch ein in das Wasser gesenktes Thermometer angegeben wurde, erst unter viel niedrigern Drucken zum Sieden kam, als es unter den gewöhnlichen Verhältnissen geschieht. So erhielt er unter andern nach dreimaligem Erhitzen die in folgender Tabelle enthaltenen Resultate. Die erste Columne gibt die Temperatur t, bei welcher das Wasser zum Sieden kam, die zweite den Druck p_1, unter welchem das Wasser bei dieser Temperatur hätte sieden müssen, die dritte den Druck p, unter welchem es in Wirklichkeit zum Sieden kam, die vierte die Temperatur, welche als Siedetemperatur diesem Drucke entspricht t_1, und die letzte die Differenz der beiden Temperaturen, also die Anzahl von Graden, um welche das siedende Wasser über seine Siedetemperatur erhöht war.

t	p_1^{mm}	p^{mm}	t_1	$t-t_1$
92°,2	569	505	89°,0	3,2
65,5	189	99	51,7	13,8
53,8	111	46	36,8	17,0
52,7	105	33	30,8	21,9
71,6	250	108	53,5	18,1
70,1	234	79	46,9	23,2.

Wie man sieht, steigt nach dem jedesmaligen Aufkochen, wodurch das Wasser immer luftfreier wird, die Temperatur des siedenden Wassers immer mehr.

Durch vorsichtiges Luftfreimachen ist es Krebs[1]) gelungen, die Temperatur des siedenden Wassers noch beträchtlich mehr zu erhöhen, er konnte Wasser bis fast 200° erhitzen, ohne dass Sieden eintrat; ähnliche Beobachtungen hat Grove[2]) gemacht, der sogar annimmt, dass absolut luftfreies Wasser überhaupt nicht zum Sieden gebracht werden könne.

Die Verzögerung des Siedens, sowohl jene die von der Adhäsion an den Gefässen, als auch jene, welche durch vollständige Befreiung des Wassers von Luft eintritt, kann zum Verschwinden gebracht werden, wenn man in das Wasser Stückchen von Platindraht, Hammerschlag, Sand oder derartiges hineinwirft, das Wasser siedet dann bei der normalen Siedetemperatur. Dieser Einfluss der eingebrachten Körper beruht nach den Versuchen von Dufour auf der an der Oberfläche der Körper verdichteten Luft. Denn wenn man diese Körper längere Zeit in dem Wasser liegen lässt und öfter bis zur Siedetemperatur mit erhitzt, wodurch die an der Oberfläche verdichtete Luft weggenommen wird, werden diese eingebrachten Körper ganz unwirksam, die Temperatur des Wassers, bei der es zum Sieden kommt, kann dann ebenso hoch steigen, als wenn diese Körper nicht im Wasser sind. Nach längerem Erhitzen beobachtete Dufour so in der vorhin angegebenen Weise Erhöhungen der Siedetemperatur bis zu 32°. Es bleiben

1) *Krebs*, Poggend. Ann. CXXXVI.
2) *Grove*, Cosmos (Jahrgang 1863) T. XXII. p. 698.

also derartige Körper so lange wirksam, als sie mit Luft bedeckt sind, somit als sie bewirken, dass das Wasser an irgend einer Stelle mit Luft in Berührung ist. Sorgt man deshalb, dass die in das Wasser gebrachten Körper mit einer Gasschicht bedeckt bleiben, so wird dadurch die Siedetemperatur dauernd auf dem normalen Stand erhalten. Ein Mittel dazu ist, zwei feine Platindrähte in das Wasser einzutauchen und durch dieselben einen schwachen galvanischen Strom in das Wasser zu führen. Die dann eintretende schwache Zersetzung des Wassers genügt, um die Platindrähte constant mit einer Gasschicht zu überziehen, und so jede Erhöhung der Temperatur der siedenden Flüssigkeit zu verhindern.

Trotz dieser Verschiedenheit der Temperaturen der siedenden Flüssigkeiten je nach der Beschaffenheit der Gefässe, in welchen sie sieden, und je nach dem Gehalte an absorbirter Luft, können wir dennoch den Satz aufrecht erhalten, dass der Siedepunkt einer Flüssigkeit unter einem bestimmten Luftdruck durchaus constant ist, wenn wir als den Siedepunkt der Flüssigkeit nicht die von dem Thermometer angegebene Temperatur, wenn es in die siedende Flüssigkeit taucht, sondern jene ansehen, welche das Thermometer anzeigt, wenn es vollständig von den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit umgeben ist. Schon Rudberg[1]) hat diese Beobachtung gemacht, und darauf die Vorschrift zur Bestimmung des Siedepunktes am Thermometer gegründet, dass man dasselbe nur in den aus dem unter 760^{mm} siedenden Wasser aufsteigenden Dampf zu halten habe. Die ausgedehnteste Bestätigung dieses Satzes lieferten aber die Versuche von Marcet[2]), welcher bei fast allen den vorhin erwähnten Versuchen auch die Temperatur des Dampfes beobachtete, und bei allen dieselbe, nach seinem Thermometer gleich 99,9 fand; so gibt er als Mittel aus vielen Versuchen z. B. folgende Werthe.

Temperatur des					
Wassers	Dampfes	Wassers	Dampfes	Wassers	Dampfes.
in Metallgefässen		in Glaskolben		in Glas mit Hammerschlag	
100^0	$99^0,84$	101^0	$99^0,89$	$100^0,26$	$99^0,89$

Der Unterschied dieser drei Dampftemperaturen, der nur $0^0,05$ beträgt, ist durchaus innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Ebenso fand Marcet diesen Satz mit dem vorhin erwähnten Alkohol bestätigt, er fand beim Sieden die Temperatur

	im Metallgefäss	Glaskolben	do. mit Hammerschlag
der Flüssigkeit	$78^0,50$	$79^0,20$	$78^0,75$
des Dampfes	$78^0,35$	$78^0,40$	$78^0,33$.

Es ergibt sich somit auf das unzweideutigste, dass die durch die Beschaffenheit der Gefässwände hervorgebrachte Erhöhung der Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf die Temperatur der Dämpfe keinen Einfluss hat, dass diese unter demselben äussern Drucke immer constant dieselbe ist. Definiren wir daher die Siedetemperatur einer unter dem Drucke 760^{mm}

1) *Rudberg*, Poggend. Ann. Bd. XL.
2) *Marcet* a. a. O.

siedenden Flüssigkeit als jene, welche ein Thermometer in den aus derselben entbundenen Dämpfen zeigt, so ist diese constant für eine und dieselbe Flüssigkeit ebenso wie die Schmelztemperatur.

Eine in gewisser Weise mit der soeben betrachteten Aenderung ähnliche, in anderer jedoch mit ihr nicht vergleichbare Aenderung der Siedetemperatur erfährt eine Flüssigkeit, wenn in ihr feste, selbst nicht verdampfende Substanzen, wie Salze, aufgelöst sind. Auch aus Salzlösungen verdampft beim Sieden nur reines Wasser, wie sich aus der bekannten Thatsache ergibt, dass man durch Abdampfen einer Lösung den ganzen Gehalt an Salz wieder erhält. Es ist also auch hier nur das Wasser, welches in den dritten Aggregatzustand übergeführt wird, welches also strenge genommen siedet. Dennoch aber siedet eine Salzlösung erst bei höherer Temperatur als reines Wasser, und zwar bei um so höherer, je grösser der Gehalt der Lösung an Salz ist. Die Thatsache dieser Erhöhung der Siedetemperatur ist eine lang bekannte, man musste in den Salinen darauf aufmerksam werden. Der Erste jedoch, welcher genauer das Verhältniss der Erhöhung der Siedetemperatur zu den gelösten Salzmengen untersuchte, war Legrand [1]). Derselbe stellte Lösungen von bestimmtem Salzgehalte her und brachte dieselben in einem Platintiegel oder in einem Glascylinder zum Sieden. Das Thermometer wurde soweit in die Flüssigkeit gesenkt, dass das Gefäss und ein Theil der Röhre sich in derselben befand. Die Angaben desselben wurden für den aus der Flüssigkeit hervorragenden Theil der Röhre corrigirt, das heisst es wurde berechnet, wie hoch das Quecksilber stehen würde, wenn die Röhre bis zum Ende des Quecksilberfadens in die Flüssigkeit eingetaucht gewesen wäre. Bei manchen Lösungen findet das Sieden unter sehr heftigem Stossen statt; um dieses zu vermeiden und ein ruhiges Sieden zu erzielen, warf Legrand in die Lösungen kleine Stückchen von Metall, Zink oder Eisen. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung einiger der von Legrand erhaltenen Resultate. Die erste Columne enthält die Anzahl von Graden, um welche die Temperatur der Salzlösungen, welche auf hundert Wasser die in der gleichen Horizontalreihe der folgenden Columnen angegebene Menge des an der Spitze jeder Columne angeführten Salzes enthielten, beim Sieden höher waren als die Temperatur des unter gleichen Verhältnissen siedenden Wassers.

Tabelle der Siedepunktserhöhungen durch gelöste Salze nach Legrand.

Erhöhung	Kochsalz	Chlorkalium.	Salpeters. Natron	Salpeters. Kali	Chlorcalcium	Salpeters. Kalk	Salpeters. Ammoniak
1° C.	7,7	9,0	9,3	12,2	10,0	15,0	10,0
2	13,4	17,1	18,7	26,4	16,5	25,3	20,5
3	18,3	24,5	28,2	42,2	21,6	34,4	31,3
4	23,1	31,4	37,9	59,6	25,8	42,6	42,4
5	27,7	37,8	47,7	78,3	29,4	50,4	53,8
6	31,8	44,2	57,6	98,2	32,6	57,8	65,4

1) *Legrand*, Ann. de chim. et de phys. T. LIII. Poggend. Ann. Bd. XXXVII.

Erhöhung	Kochsalz	Chlorkalium	Salpeters. Natron	Salpeters. Kali	Chlorcalcium	Salpeters. Kalk	Salpeters. Ammoniak
7	35,8	50,5	67,7	119,0	35,6	64,9	77,3
8	39,7	56,9	77,9	140,6	38,5	71,8	89,4
9	—	—	88,3	163,0	41,3	78,6	101,9
10	—	—	98,8	185,9	44,0	85,3	114,9
11	—	—	109,5	209,2	46,8	91,9	128,4
12	—	—	120,3	233,0	49,7	98,4	142,4
13	—	—	131,3	257,6	52,6	104,8	156,9
14	—	—	142,4	283,3	55,6	111,2	172,0
15	—	—	153,7	310,2	58,6	117,5	188,0
16	—	—	165,2	—	61,6	123,8	204,4
17	—	—	176,8	—	64,6	130,0	221,4
18	—	—	188,6	—	67,6	136,1	238,8
19	—	—	200,5	—	70,6	142,1	256,8
20	—	—	212,6	—	73,6	148,1	275,3

Es fragt sich nun, ob diese Erhöhung der Temperatur der siedenden Salzlösung sich auch auf den aus der siedenden Lösung entweichenden Dampf erstreckt, oder ob sie, wie bei der vorhin betrachteten Erscheinung, die Temperatur des Dampfes ungeändert lässt. Um diese Frage zu entscheiden, stellte Rudberg[1]) eine grosse Anzahl von Versuchen an, und er schloss aus diesen, dass die Temperatur der aus siedenden Lösungen entweichenden Dämpfe ganz dieselbe sei, als die Temperatur der aus siedendem reinem Wasser emporsteigenden Dämpfe. Er brachte zu dem Ende in einem Kochgefäss, welches ganz dieselbe Einrichtung hatte, wie das von uns zur Bestimmung der Siedepunkte beschriebene, Salzlösungen zum Sieden und befestigte dann in dem Cylinder das Thermometer gerade so, als wenn er den Siedepunkt des Thermometers hätte bestimmen wollen. Aus dem gleichzeitig beobachteten Barometerstande liess sich, wie wir später zeigen werden, die Temperatur bestimmen, welche das Thermometer hätte zeigen müssen, wenn reines Wasser in dem Kochgefäss gewesen wäre. Mit der so bestimmten Temperatur wurde dann die Angabe des Thermometers verglichen; beide Temperaturen fanden sich, wie unter andern folgende Angaben zeigen, vollständig gleich.

Flüssigkeit	Barometer	berechnete Temperatur der Dämpfe	beobachtete Temperatur der Dämpfe	Unterschied
Conc. Salpeterlösung	769^{mm},17	100^0,33	100^0,36	+ 0,03
weiter conc.	761,9	100^0,07	100^0,08	+ 0,01
Conc. Lösung von salpeters. Kalk	765,5	100^0,20	100^0,18	— 0,02
weiter conc.	761,5	100^0,06	100^0,07	+ 0,01

1) *Rudberg*, Poggend. Ann. Bd. XXXVII.

Flüssigkeit	Barometer	berechnete Temperatur d. Dämpfe	beobachtete Temperatur d. Dämpfe	Unterschied
Conc. Lösung von salzs. Kalk	755,7	$99^0,84$	$99^0,89$	+ 0,05
äusserst conc.	754,3	$99^0,79$	$99^0,84$	+ 0,05
Destillirt. Wasser	753,99	$99^0,78$	$99^0,83$	+ 0,05

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturen so klein, dass sie unzweifelhaft den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden dürfen. Es geht das besonders noch daraus hervor, dass auch bei der Beobachtung der Temperatur der aus reinem Wasser emporsteigenden Dämpfe sich ein ganz ebenso grosser Unterschied findet.

Es galt demnach als ausgemacht, dass auch der aus siedenden Salzlösungen entweichende Dampf nur die Temperatur 100^0 habe, und man suchte durch später zu erwähnende theoretische Gründe diese auffallende Erscheinung, wonach der Dampf aus einer Lösung zuweilen 50^0 kälter sein sollte als die Lösung, zu erklären. Regnault[1]) erst trat gegen diese Ansicht auf, indem er ausführte, dass man doch nicht füglich annehmen könne, der aus der siedenden Lösung aufsteigende Dampf habe eine so bedeutend auffallend niedrigere Temperatur als die obern Schichten der Lösung. Er stellte deshalb eine neue Reihe von Versuchen an und fand zwar in diesen die Rudberg'sche Beobachtung auf das vollständigste bestätigt, zugleich aber glaubte er den Grund derselben zu erkennen. Er fand nämlich, dass sich das Thermometer in den heissen Dämpfen immer mit Wasser beschlägt, welches zum Theil von dem Stiel des Thermometers, an dem es sich niedergeschlagen hat, an das Gefäss herabrinnt. Daraus folgt dann aber, dass man bei dieser Beobachtungsmethode nicht die Temperatur der aus der Salzlösung entweichenden Dämpfe misst, sondern diejenige des an der Thermometerkugel siedenden reinen Wassers. Regnault versuchte durch passend angebrachte Schirme zu verhindern, dass das am Stiele des Thermometers niedergeschlagene Wasser an das Gefäss des Thermometers herabfliessen konnte, allein es gelang in den seltensten Fällen, das Gefäss trocken zu erhalten. Wenn es aber, sehr nahe über der Flüssigkeit, gelang, so zeigte das Thermometer in der That eine höhere Temperatur, welche sich derjenigen der siedenden Flüssigkeit um so mehr näherte, je näher das Gefäss des Thermometers der Oberfläche derselben war.

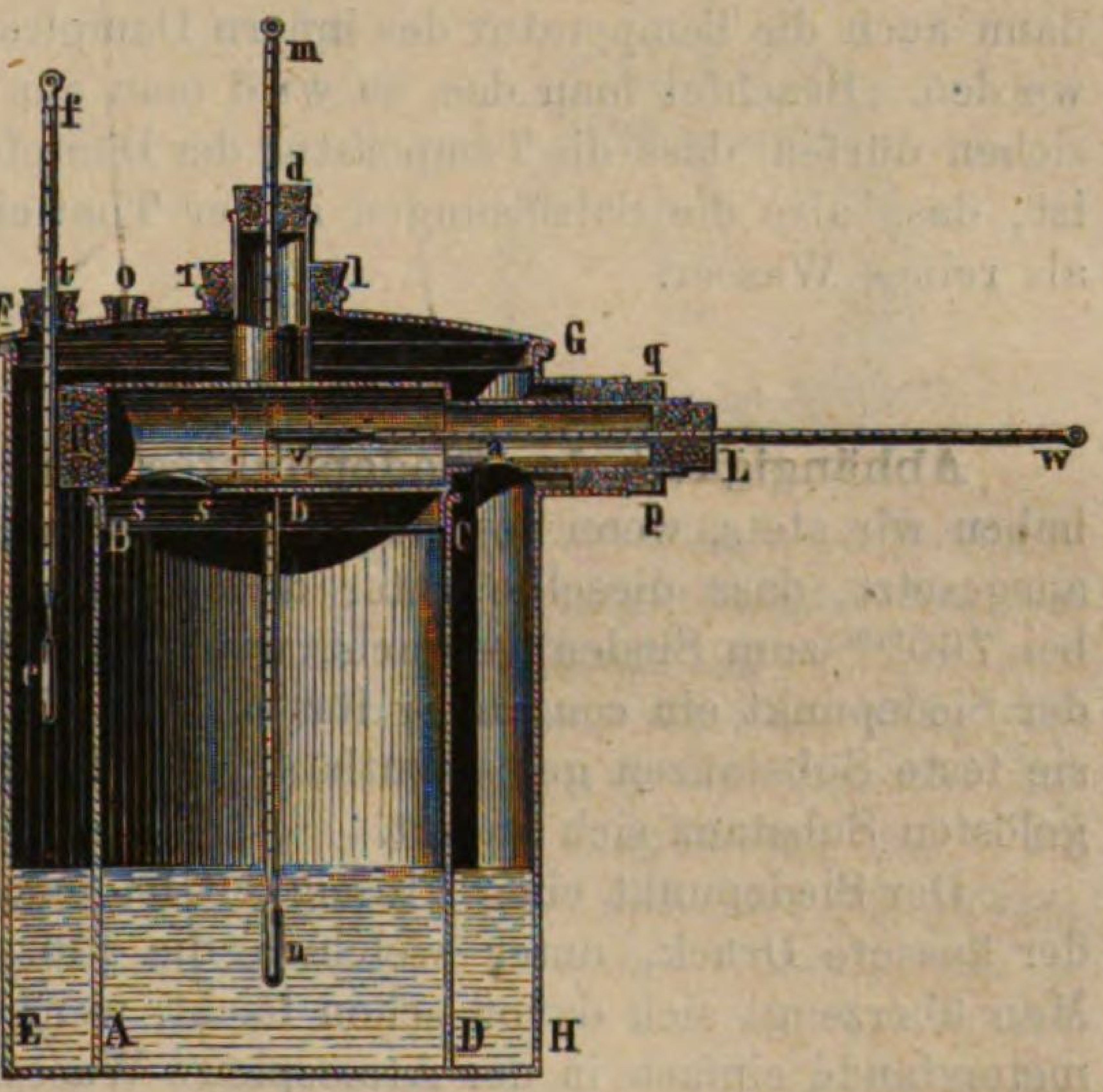
Regnault's Erklärungsweise der Rudberg'schen Beobachtung lässt noch manches in der Sache unklar, besonders sind seine Beobachtungen nicht hinreichend beweisend, da es nicht gelang, das Thermometergefäss, selbst wenn es gegen das vom Stiel herabrinnende Wasser geschützt war, trocken zu erhalten, und da nur nahe über der Flüssigkeit die Temperatur höher war, als Rudberg sie gefunden. Denn wenn die Dämpfe in der That heisser sind als 100^0, woher kommt es dann, dass sie sich doch an der Thermometerkugel niederschlagen?

---

1) *Regnault,* Comptes Rendus XXXIX. Poggend. Ann. Bd. XCIII.

Trotzdem aber muss man die Regnault'sche Erklärungsweise der Rudberg'schen Beobachtung für richtig halten, indem, wie ich nachgewiesen habe[1]), es aus theoretischen Gründen, die wir im Folgenden kennen lernen werden, unmöglich ist, dass die Temperatur der aus siedenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe nur 100° betrage. Neuerdings hat nun auch Magnus in der That die höhere Temperatur derselben experimentell gezeigt, indem er einen einfachen von Rüdorff ihm vorgeschlagenen Kunstgriff anwandte[2]). Derselbe besteht darin, dass man in den aus der siedenden Lösung entwickelten Dampf ein Thermometer einbringt, welches vorher auf die Temperatur der siedenden Lösung erwärmt ist. Magnus wandte ein Kochgefäss an, welches aus zwei in einander gesetzten Cylindern bestand und mit einem Deckel bedeckt wurde, welcher mehrere Oeffnungen zum Einsetzen der Thermometer und zum Auslassen des Dampfes enthielt. Das Gefäss wurde ungefähr bis zur halben Höhe mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, und dann die Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Die Dämpfe stiegen dann sowohl in dem innern Cylinder auf, als in dem von den beiden Cylindern gelassenen Raume; letztere dienten dazu, um den innern Raum vor äusserer Abkühlung zu schützen. In diesen wurde dann das von einer offenen Röhre umschlossene, vorher auf die Temperatur der Flüssigkeit erwärmte Thermometer horizontal angebracht, um zu verhindern, dass an dem Thermometer niedergeschlagenes Wasser an das Gefäss desselben hinabsinken konnte. Fig. 89 zeigt den zusammengestellten Apparat, der wohl ohne detaillirtere Beschreibung verständlich ist. War die Röhre *RL* mit dem Thermometer eingeschoben, so wurde auf den Cylinder der Deckel aufgesetzt, so dass das zur Beobachtung dienende in der Röhre *RL* befindliche Thermometer rings von einer Dampfschicht umgeben und gegen äussere Abkühlung geschützt war. Das Thermometer sinkt dann langsam bis zu einer Temperatur, welche etwas niedriger als diejenige der Lösung, immer aber höher ist als 100°. Stieg bei zunehmender Concentration der Lösung die Temperatur derselben, so stieg gleichzeitig auch diejenige des im Dampfe gehaltenen Thermometers *vw*.

Fig. 89.



So erhielt Magnus unter andern bei einer siedenden Chlorcalciumlösung gleichzeitig folgende Temperaturen.

1) *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CIII u. CX.
2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. CXII.

Temperatur der Flüssigkeit	Temperatur des Dampfes	Differenz
107°,0	105°,25	1°,75
107,5	105,5	2,0
108,0	105,8	2,2
109,2	106,5	2,7
110,0	107,0	3,0
111,0	107,6	3,4
112,0	108,1	3,9
113,0	108,8	4,2
114,0	110,0	4,0
115,0	110,9	4,1
116,0	111,2	4,8

Magnus macht darauf aufmerksam, dass diese Zahlen keinen absoluten Werth haben, da eine andere Versuchsreihe etwas andere Werthe ergab. Die Temperatur des Dampfraumes hängt nämlich wesentlich mit ab von der Temperatur seiner Wände, und diese von der äussern Abkühlung. An der Aussenwand des äussern Cylinders schlagen sich die Dämpfe nieder, dort kann also die Temperatur nicht viel über 100° betragen. Dadurch muss dann auch die Temperatur des innern Dampfraumes immer etwas abgekühlt werden. Beachtet man das, so wird man aus diesen Versuchen den Schluss ziehen dürfen, dass die Temperatur der Dämpfe jener der Salzlösungen gleich ist, dass also die Salzlösungen in der That einen höhern Siedepunkt haben als reines Wasser.

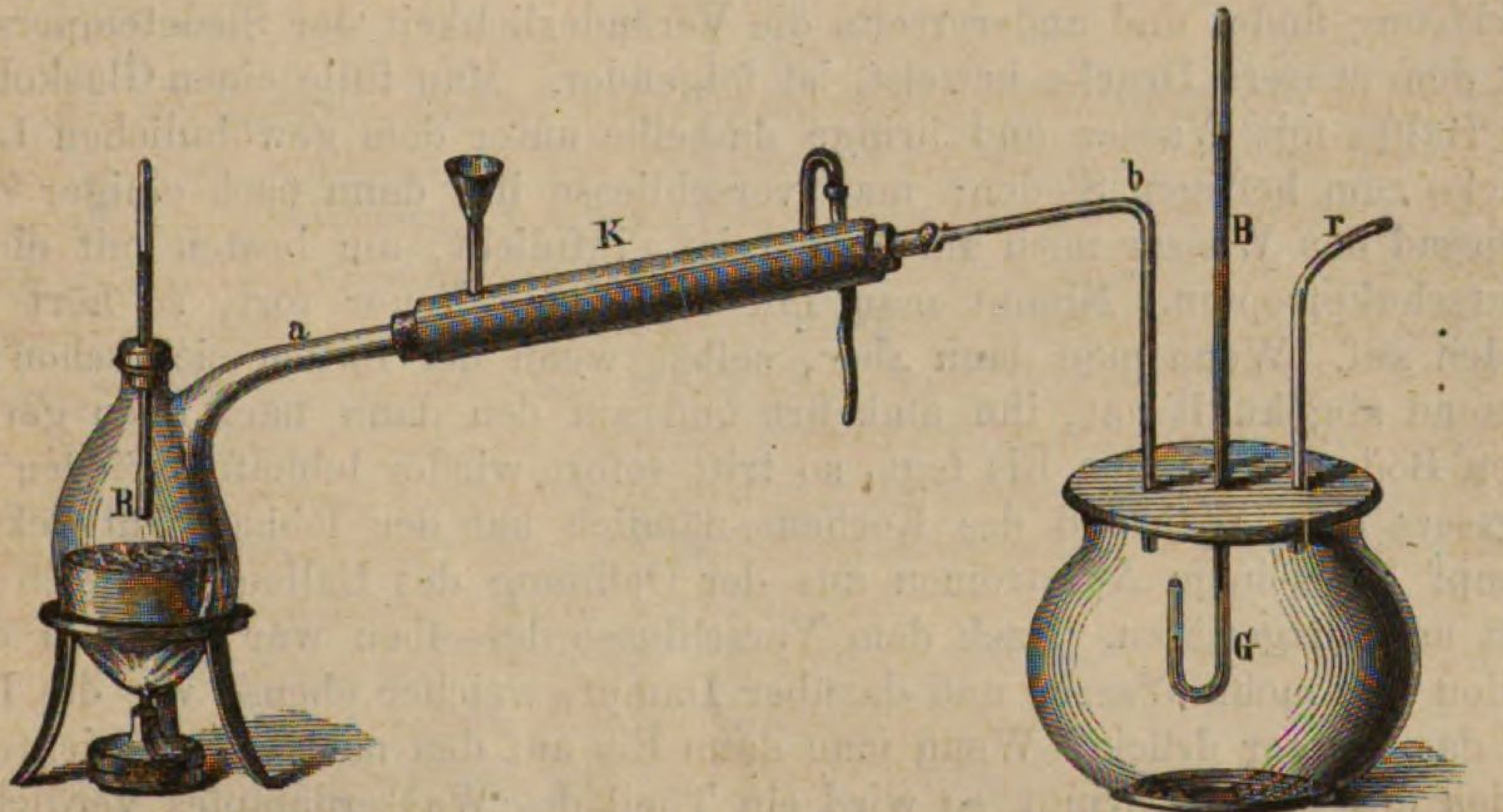
§. 68.

Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke. In dem Bisherigen haben wir stets, wenn von dem Sieden einer Flüssigkeit die Rede war, vorausgesetzt, dass dieselbe unter dem Drucke der Atmosphäre oder genauer bei 760mm zum Sieden gebracht wurde. Unter dieser Voraussetzung war der Siedepunkt ein constanter für ein und dieselbe Flüssigkeit, ausser wenn sie feste Substanzen gelöst enthält, in welchem Falle er mit der Menge der gelösten Substanz sich ändert.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist jedoch nicht mehr derselbe, wenn der äussere Druck, unter welchem die Flüssigkeit steht, ein anderer ist. Man überzeugt sich davon schon leicht, wenn man bei verschiedenem Barometerstande einfach in der Atmosphäre Wasser zum Kochen bringt, und mit den früher erwähnten Vorsichtsmaassregeln die Temperatur der Dämpfe bestimmt. Nur bei einem Luftdrucke von 760mm findet man die Temperatur des Dampfes gleich 100°, zeigt das Barometer einen geringern Luftdruck an, so zeigt das Thermometer auch eine niedrigere Temperatur der Dämpfe, ist der Barometerstand höher, so ist auch die Siedetemperatur eine höhere. Ist z. B. der Barometerstand nur 733mm, so siedet das Wasser schon bei 99°, ist er 720mm, schon bei 98°,5. Steigt er dagegen auf 770mm, so zeigt das in die siedenden Dämpfe gehaltene Thermometer die Temperatur 100°,4.

Man kann sich mit Hülfe der Luftpumpe sehr leicht überzeugen, dass das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen, ja schon bei der Temperatur 0^0 sieden kann, wenn man den auf ihm lastenden Luftdruck hinreichend vermindert. Man erwärme z. B. in einem Gefässe Wasser bis zur Temperatur 50^0 und stelle es dann unter die Glocke der Luftpumpe. Verdünnt man dann rasch die Luft, bis das Manometer nur mehr einen Druck von cca. 90^{mm} anzeigt, so beginnt das Wasser sehr heftig zu sieden; es bilden sich ebenso in der ganzen Wassermasse Dampfblasen, welche sich vergrössernd aufsteigen und das Wasser in Wallung versetzen, wie wenn man das Wasser unter gewöhnlichem Luftdruck bis 100^0 erwärmt und zum Sieden bringt. Noch deutlicher kann man die Abhängigkeit des Siedepunktes von dem äussern Drucke mit dem Apparate Fig. 90 nachweisen. In den Hals

Fig. 90.



einer tubulirten Retorte R setzt man luftdicht eine Röhre ab, welche bei b umgebogen ist und mit ihrem untern Ende durch den luftdicht schliessenden Deckel in ein Gefäss G mündet. Das Rohr ab wird mittels eines Kühlrohres K, durch welches immer ein Strom kalten Wassers geht, auf einer niedrigen Temperatur erhalten. Durch den Deckel des Gefässes G ist ebenfalls das offene Ende eines Heberbarometers B in das Gefäss eingelassen und eine Röhre r geführt, welche den innern Raum des Gefässes mit einer Luftpumpe in Verbindung setzt. Füllt man nun in die Retorte R etwas Wasser, setzt in den Tubulus derselben, am besten mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen, ein Thermometer luftdicht ein, und pumpt dann aus dem Gefässe G und somit aus dem ganzen Apparate die Luft bis zu einem bestimmten kleinen Drucke aus so siedet das in der Retorte R enthaltene Wasser bei einer dem kleinern Drucke entsprechenden niedrigern Temperatur. Im Uebrigen zeigen sich aber genau dieselben Erscheinungen, welche wir vorhin bei dem Sieden unter dem Drucke der atmosphärischen Luft beschrieben haben.

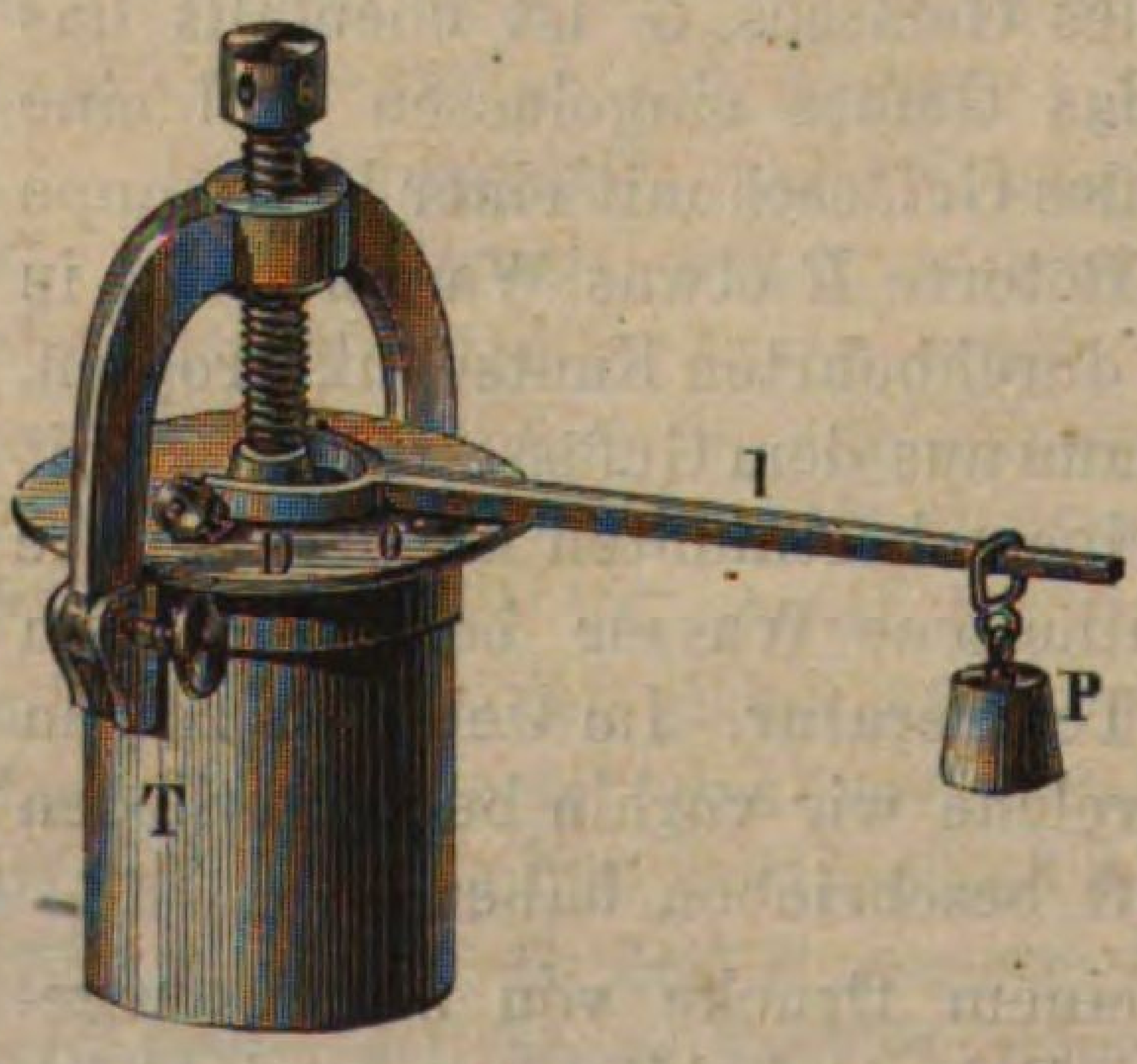
Wenn man so z. B. die Luft bis zu einem Drucke von 30^{mm} ausgepumpt hat und dann das Wasser in der Retorte erhitzt, so steigt das Thermometer erst ganz regelmässig, nach einiger Zeit aber bilden sich im Wasser Blasen, dieselben werden immer grösser und schliesslich, wenn das

Thermometer 29^0 anzeigt, kommt das Wasser zum lebhaften Sieden. So lange das Sieden fortdauert, bleibt das Thermometer immer auf demselben Stand, vorausgesetzt, dass der Barometerstand sich nicht ändert; daraus folgt, dass der Siedepunkt unter diesem Drucke ebenso constant ist, wie unter dem Drucke der Atmosphäre und dass jetzt ebenso zur Dampfbildung Wärme verbraucht wird.

Lässt man Luft ein, so dass der Druck derselben wächst, so steigt die Siedetemperatur, bei jedem Drucke finden wir aber eine festbestimmte Siedetemperatur. Gleiches gilt für alle übrigen Flüssigkeiten, füllt man z. B. anstatt des Wassers in die Retorte *R* Fig. 90 absoluten Alkohol, so findet man, dass derselbe bei dem gleichen Drucke von 30^{mm} bei einer Temperatur 11^0 siedet, und dass ebenso die Temperatur constant dieselbe bleibt, so lange der Druck im Innern des Apparates sich nicht ändert.

Ein anderer einfacher Versuch, welcher in dem soeben gezeigten seine Erklärung findet und andererseits die Veränderlichkeit der Siedetemperatur mit dem äussern Drucke beweist, ist folgender. Man fülle einen Glaskolben zur Hälfte mit Wasser und bringe dasselbe unter dem gewöhnlichen Luftdrucke zum heftigen Sieden; man verschliesse ihn dann nach einiger Zeit, während das Wasser noch am Sieden ist, luftdicht, am besten mit einem Kautschukpfropfen. Nimmt man ihn dann vom Feuer fort, so hört das Sieden auf. Wenn man dann aber, selbst wenn der Ballon sich schon bedeutend abgekühlt hat, ihn umkehrt und auf den dann nach oben gerichteten Boden Stückchen Eis legt, so tritt sofort wieder lebhaftes Sieden des Wassers ein. Während des Kochens nämlich hat der lebhaft entwickelte Dampf bei seinem Ausströmen aus der Oeffnung des Ballons zugleich die Luft mit fortgerissen. Nach dem Verschlusse desselben war daher in dem Ballon nur mehr Wasser und darüber Dampf, welcher ebenso wie die Luft auf das Wasser drückt. Wenn man dann Eis auf den nach oben gerichteten Boden des Ballons bringt, so wird ein Theil des Wasserdampfes verdichtet und dadurch der Druck im Innern des Apparates so vermindert, dass die Temperatur der Flüssigkeit die Siedetemperatur unter dem dann vorhandenen Drucke übersteigt. Deshalb tritt sofort das Sieden ein.

Fig. 91.



Von der Erhöhung der Siedetemperatur durch äussern Druck macht man in dem Papinianischen Topfe Anwendung, um Wasser bis zu höhern Temperaturen als der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Drucke zu erwärmen und so Extracte herzustellen, welche man mit dem nur 100^0 heissen Wasser nicht erhalten kann. Der Papinianische Topf (Fig. 91) besteht aus einem dickwandigen eisernen Cylinder *T*, auf welchen ein Deckel *D* luftdicht und fest aufgeschraubt werden kann. Der Deckel hat nur eine kleine Oeffnung *o*, welche durch einen an dem Hebel *l* befestigten in die Oeffnung eingeschliffenen Konus geschlossen werden kann. Das an dem Hebel *l* angehängte Gewicht *p* drückt diesen Konus mit einer gewissen von der Länge

des Hebels abhängigen Kraft in die Oeffnung *o* des Deckels hinein und verschliesst dieselbe. Wird nun das in dem Topfe enthaltene Wasser erwärmt, so füllen die sich bildenden Dämpfe den Raum über dem Wasser aus, und sammeln sich so lange an, bis sie ebenso stark auf die Wände drücken, als der Kegel in die Oeffnung *o* gedrückt wird, so lange steigt die Temperatur des Wassers und dann siedet es bei der diesem Drucke entsprechenden Temperatur. Weder der Druck, unter welchem das Wasser siedet, noch auch die Temperatur desselben können höher steigen. Denn wenn sich im Innern des Apparates mehr Dämpfe ansammeln und somit der Druck derselben auf ihre Umgebungen grösser wird, so wird sofort das Ventil von der Oeffnung *o* gehoben und der Ueberschuss des Dampfes entweicht. Somit siedet das Wasser immer unter dem von dem Ventil ausgeübten Drucke und die Temperatur des Wassers ist die diesem Drucke entsprechende Siedetemperatur.

§. 69.

Verdampfen ohne Sieden. Eigenschaften der Dämpfe. Der Uebergang der Flüssigkeiten in den dritten Aggregatzustand findet nicht allein beim Sieden derselben, sondern schon weit unterhalb der Siedetemperatur statt, indem die Flüssigkeit zwar nicht aus dem Innern wie beim Sieden Dampfblasen aussendet, aber an der Oberfläche verdampft. Den einfachsten Beweis dafür liefert uns das allmähliche Verschwinden einer Flüssigkeit aus einem Gefäss, wenn sie offen an freier Luft steht; es kann das nur darin seinen Grund haben, dass die Flüssigkeit allmählich in Dampfform entweicht. Weiter überzeugen wir uns bei riechenden Flüssigkeiten durch den Geruch davon, dass aus ihnen Dämpfe aufsteigen.

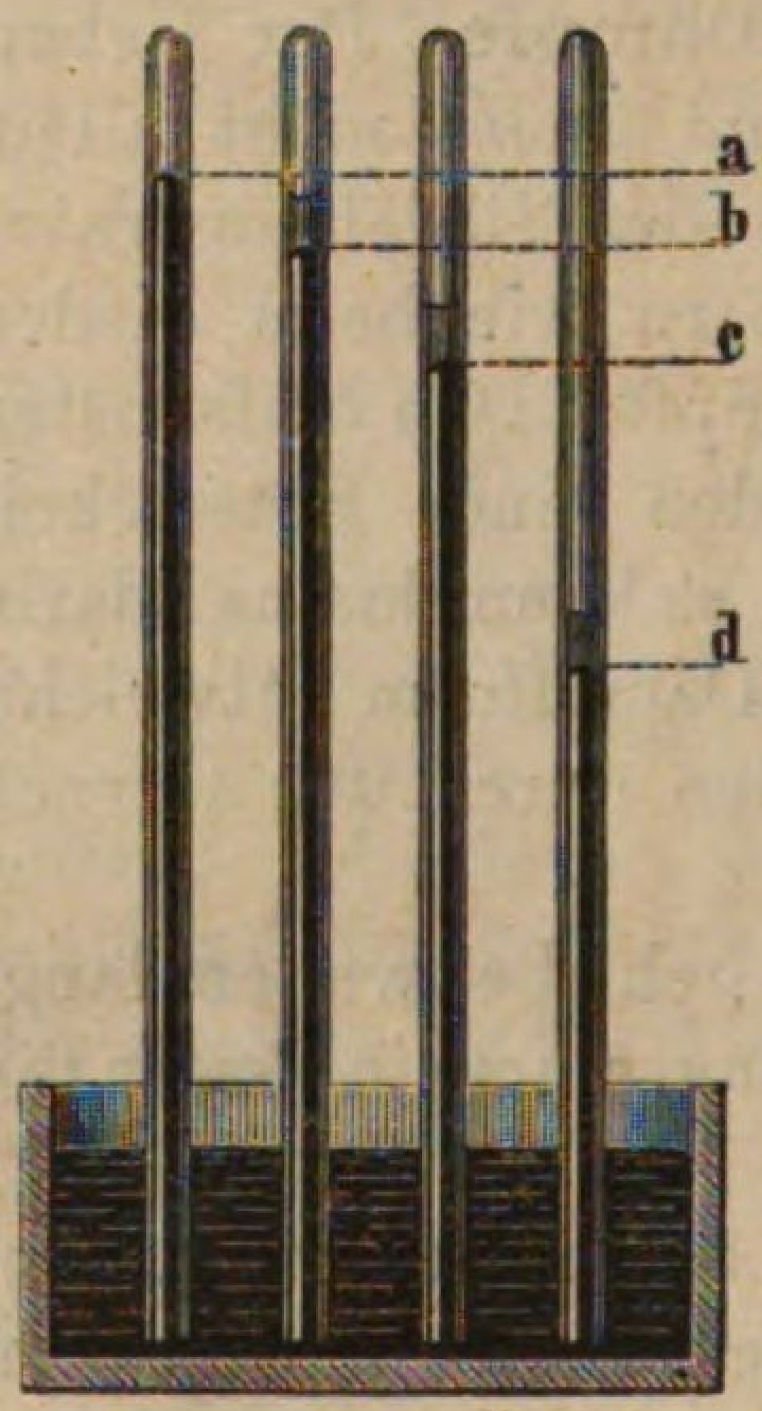
Die Verdampfung unterhalb der Siedetemperatur geht bei weitem langsamer vor sich als diejenige beim Sieden, und um so langsamer, je weiter die Temperatur von derjenigen des Siedens entfernt ist.

Es zeigt sich somit ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Uebergange der Körper aus dem ersten in den zweiten und jenem aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand; ersterer geht plötzlich vor sich, nur dann, wenn der Körper bis zur Schmelztemperatur erwärmt ist, letzterer dagegen findet bei jeder Temperatur statt, die Flüssigkeiten haben immerfort das Bestreben, die Dampfform anzunehmen, nur in um so höherm Maasse, je höher ihre Temperatur ist, bis schliesslich, wenn die Temperatur diejenige des Siedens geworden ist, die Dämpfe aus der ganzen Masse der Flüssigkeit in Blasen aufsteigen. Die Temperatur aber, bei welcher das stattfindet, hängt wesentlich ab von dem äussern Drucke, unter welchem die Flüssigkeit steht. Wir erkennen somit, dass die Flüssigkeiten unter allen Umständen das Bestreben haben, sich in Dampf zu verwandeln, dass aber diesem Bestreben der äussere auf der Flüssigkeit lastende Druck ein Hinderniss bietet, und weiter, dass dieses Hinderniss durch eine Steigerung der Temperatur überwunden werden kann. Wir haben daher zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperaturerhöhung in dieser Beziehung auf die Flüssigkeit hat, so dass diese Steigerung der Temperatur eben das bei einem gegebenen Drucke leistet, was bei niedriger Temperatur Verminderung des Druckes bewirkt. Wir werden dazu gelangen durch eine Untersuchung der Eigenschaften der Dämpfe.

Zu dem Ende wird es zunächst erforderlich sein, die Dämpfe in einem Raum zu erzeugen, in welchem ausser ihnen nichts enthalten ist; wir wählen dazu den leeren Raum des Barometers, da dieser der einzige ist, welchen wir absolut luftleer herstellen können.

Stellen wir nun mehrere gut ausgekochte Barometer in einem und demselben Quecksilbergefässe, also mehrere Gefässbarometer mit gemeinschaftlichem Gefässe, neben einander auf, so stehen dieselben gleich hoch. Bringen wir dann in eines dieser Barometer Wasser, in ein zweites Weingeist, in ein drittes Schwefeläther, so sinken die Quecksilbersäulen in den Barometern, welche die Flüssigkeiten enthalten, sofort herab, und zwar am meisten in demjenigen, welches Aether enthält, am wenigsten in demjenigen, welches Wasser enthält. Wenn die Temperatur der Barometer und der umgebenden Luft ungefähr 20^0 beträgt, so ist die Depression in dem Wasserbarometer ab (Fig. 92) ungefähr gleich 17^{mm}, in demjenigen, welches den Alkohol enthält, gleich 45^{mm} und in dem letzten, in welches der Aether gebracht ist, $ad = 435^{mm}$.

Fig. 92.



Diese Depressionen beweisen, dass durch das Einbringen der Flüssigkeiten in die Barometer im Innern derselben eine Kraft entstanden ist, welche das Quecksilber herabdrückt, und zwar in dem Wasserbarometer so stark als eine Quecksilbersäule von 17^{mm}, in dem Weingeistbarometer wie eine Säule von 45^{mm} Quecksilber und in dem Aetherbarometer wie eine ebensolche von 435^{mm}. Da nun das Gewicht der eingebrachten geringen Quantitäten Flüssigkeit einen solchen Druck auf die Quecksilbersäulen der Barometer nicht ausüben kann, so folgt, dass der bei dieser Temperatur aus den Flüssigkeiten entwickelte Dampf es ist, welcher die Depression des Quecksilbers veranlasst hat.

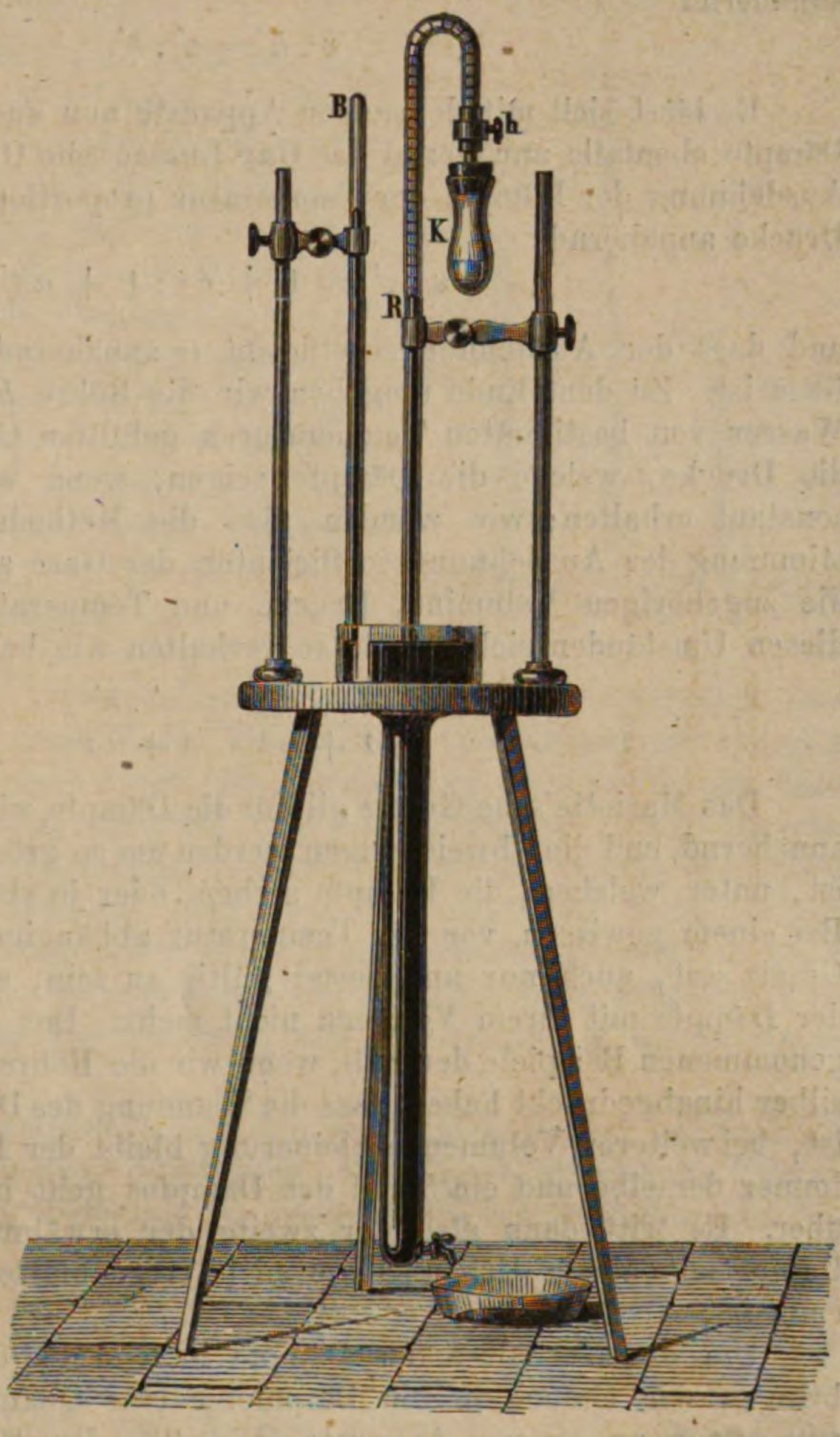
Der in dem leeren Raum des Barometers entwickelte Dampf verhält sich somit gerade wie ein in denselben gebrachtes Gas. Gerade wie dieses durch seine Expansivkraft das Quecksilber herabgedrückt haben würde, so drückt auch der Dampf es herab, der Dampf hat also ebenso das Bestreben sich auszudehnen, ebenso wenig ein selbständiges Volumen als die Gase.

Es fragt sich nun, ob die Eigenschaften der Dämpfe mit denen der Gase identisch sind oder nicht. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, und zwar erstens den Fall, wo das Barometer nur Dämpfe ohne Flüssigkeit enthält, und zweitens den Fall, wo das Barometer ausser den Dämpfen eine Quantität nicht verdampfter Flüssigkeit enthält.

Um den ersten Fall zu untersuchen, wenden wie den bereits im ersten Theile zur Untersuchung der Gase, welche unter einem kleineren Drucke als dem der Atmosphäre stehen, benutzten Apparat (Fig. 93) an, an welchem wir nur dem zur Aufnahme der Dämpfe dienenden Barometer R eine etwas andere Form geben; es wird oben umgebogen und mit einem Hahne h versehen. Um nun dieses mit Dämpfen zu füllen, ohne dass Flüssigkeit in die Röhre eindringt, befestigen wir an dem umgebogenen Ende der Röhre

R den kleinen Kolben *K*, welcher zum Theil mit Aether gefüllt ist. Während dann der Hahn *h* geöffnet wird und das untere offene Ende der Röhre *R* in das Quecksilber des Gefässes taucht, wird der Aether zum Sieden erhitzt, und das Sieden eine ziemliche Zeit unterhalten. Durch die rasch aus dem untern Ende des Rohres entweichenden Aetherdämpfe wird dann alle Luft aus dem Kolben *K* sowohl als aus der Röhre *R* fortgenommen. Man lässt dann Röhre und Kolben sich abkühlen und umgibt schliesslich den Kolben *K* mit gestossenem Eis. Die Elasticität der Dämpfe nimmt dann sehr rasch ab, das Quecksilber steigt in der Röhre *R* auf, und nach einiger Zeit steht dasselbe in der Röhre *R* um 183^{mm} tiefer als in dem Barometer *B*. Man verschliesst dann den Hahn *h*, und hat so in der Röhre *R* über dem Quecksilber eine Quantität Aetherdämpfe abgesperrt, deren Druck dann bei der Temperatur der umgebenden Luft ungefähr 183^{mm} beträgt.

Fig. 93.



Wenn man dann mit diesen Dämpfen zunächst ganz dieselben Versuche anstellt, durch welche wir im ersten Theile das Mariotte'sche Gesetz für Gase unter einem Drucke, welcher kleiner ist als derjenige der Atmosphäre, nachwiesen, so findet man, dass dieses Gesetz auch für diese Dämpfe gültig ist. Setzen wir voraus, die Temperatur der umgebenden Luft sei gleich 20^0, so wird z. B. beim Herabdrücken der Röhre *R* in das tiefe Quecksilbergefäss, so dass das Volumen der Dämpfe in der Röhre nur mehr die Hälfte des frühern beträgt, eine Depression des Quecksilbers beobachtet werden, und zwar wird man dann mit sehr grosser Annäherung die Spannung der Dämpfe gleich 370^{mm} finden. Zieht man im Gegentheil die Röhre *R* weiter aus dem Quecksilber hervor, so wird man finden, dass der Druck der Dämpfe

in demselben Verhältnisse abnimmt, als das Volumen der Dämpfe zunimmt. Bezeichnen wir demnach in zwei Fällen das Volumen der Dämpfe mit v und v', und die entsprechenden Spannungen mit h und h', so wird immer annähernd

$$v \,.\, h = v' \,.\, h'.$$

Es lässt sich mit demselben Apparate nun auch zeigen, dass für diese Dämpfe ebenfalls annähernd das Gay-Lussac'sche Gesetz gültig ist, dass die Ausdehnung der Dämpfe der Temperatur proportional ist, dass bei gleichem Drucke annähernd

$$v : v' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha t'$$

und dass der Ausdehnungscoefficient α annähernd gleich demjenigen der Gase ist. Zu dem Ende umgeben wir die Röhre R mit einem weiten mit Wasser von bestimmten Temperaturen gefüllten Cylinder und beobachten die Drucke, welche die Dämpfe zeigen, wenn wir ihr Volumen immer constant erhalten; wir wenden also die Methode von Magnus zur Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten der Gase an. Es folgt somit, dass die zugehörigen Volumina, Drucke und Temperaturen der Dämpfe unter diesen Umständen sich gerade so verhalten wie bei den Gasen, dass immer

$$\frac{v \,.\, h}{1 + \alpha t} = \frac{v' \,.\, h'}{1 + \alpha t'}.$$

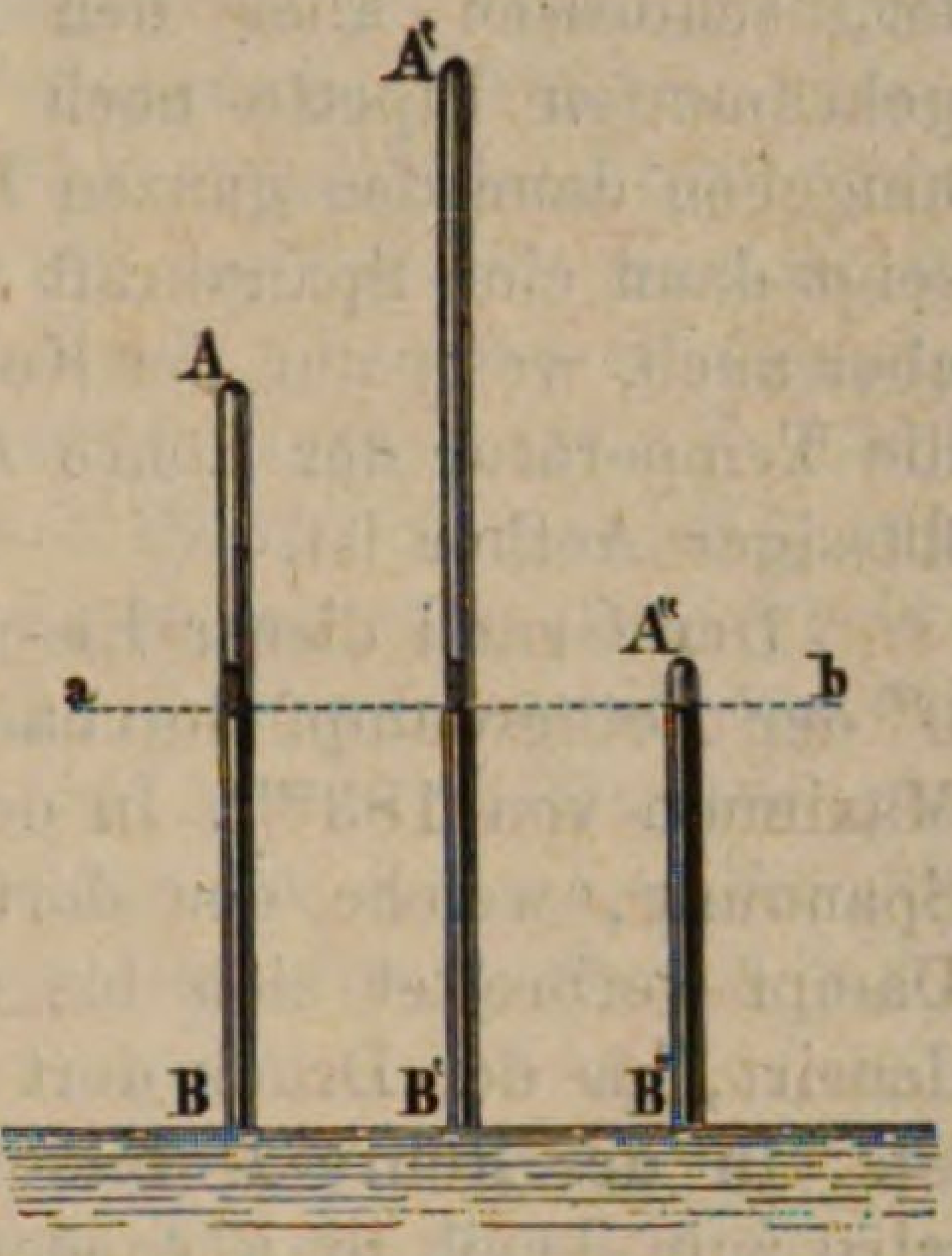
Das Mariotte'sche Gesetz gilt für die Dämpfe, wie für die Gase, jedoch nur annähernd, und die Abweichungen werden um so grösser, je stärker der Druck ist, unter welchem die Dämpfe stehen, oder je stärker ihre Spannung ist. Bei einem gewissen, von der Temperatur abhängigen Drucke hört aber das Gesetz auf, auch nur annähernd gültig zu sein, es ändert sich der Druck der Dämpfe mit ihrem Volumen nicht mehr. Das ist in dem von uns angenommenen Beispiele der Fall, wenn wir die Röhre R so tief in das Quecksilber hinabgedrückt haben, dass die Spannung des Dampfes 430^{mm} geworden ist, bei weiterer Volumenverkleinerung bleibt der Druck der Dämpfe dann immer derselbe und ein Theil des Dampfes geht in den flüssigen Zustand über. Es tritt dann also der zweite der erwähnten Fälle ein, dass der Dampf mit einem Ueberschusse nicht verdampfter Flüssigkeit in Berührung ist.

Um das Verhalten der Dämpfe in dem Falle näher zu untersuchen, bringen wir einfach in ein Barometer eine Quantität Aether, oder auch wir öffnen an unserm Apparate (Fig. 93) den Hahn h. Auch dann sind die in der Röhre R über dem Quecksilber enthaltenen Dämpfe immer mit der nicht verdampften, in dem Kolben K enthaltenen Flüssigkeit in Berührung.

Ziehen wir dann das mit Dampf gefüllte Barometer AB Fig. 94 weiter aus dem Quecksilber des Gefässes heraus, $A'B'$, so finden wir, dass das Niveau des Quecksilbers in dem Barometer unverändert dasselbe, ab, bleibt, wie gross auch der Raum der Röhre oberhalb des Quecksilbers wird, vorausgesetzt nur, dass in demselben immer noch eine Quantität nicht verdampfter Flüssigkeit geblieben ist; es bleibt immer, wenn das Barometer Aether enthält und die Temperatur, wie wir vorhin annahmen, 20^{0} C. beträgt, die Höhe der Quecksilbersäule Ba gleich 330^{mm}. Es folgt daraus, dass, so

lange in dem Barometer sich noch Flüssigkeit befindet, bei jeder Volumenvergrösserung aus derselben sich wieder neuer Dampf bildet, so dass jedes dargebotene Volumen sofort mit Dampf von der Spannung 430^{mm} erfüllt ist.

Fig. 94.



Das Umgekehrte tritt ein, wenn wir das Barometer in die Lage $A''B''$ bringen; durch die Verkleinerung des Dampfraumes wird die Elasticität des Dampfes jetzt nicht mehr vermehrt, die Höhe der Quecksilbersäule bleibt immer dieselbe $B''b = Ba$; es wird in demselben Verhältnisse, als der Dampfraum kleiner wird, auch mehr Dampf condensirt, und wenn das Barometer so tief hinabgedrückt ist, dass die Flüssigkeit bis an das verschlossene Ende des Barometers reicht, so ist aller Dampf verschwunden. War der Aether vorher vorsichtig luftfrei gekocht, so ist in dem Barometer keine Spur einer Dampf- oder Luftblase mehr zu entdecken. Es folgt aus diesem Versuch, dass wenn in einem Raume zugleich Dampf und Flüssigkeit vorhanden sind, bei einer und derselben Temperatur, eine weitere Compression des Dampfes nicht mehr möglich ist, dass durch jede Vermehrung des Druckes ein Theil des Dampfes flüssig wird, während der übrigbleibende immer dieselbe Spannung behält. Diese Spannung ist somit die grösste, welche der Dampf bei dieser Temperatur erhalten kann, man bezeichnet sie daher als das Maximum der Spannkraft und nennt den mit solchem Dampf erfüllten Raum mit Dampf gesättigt. Unter Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur versteht man gewöhnlich dieses Maximum der Spannkraft.

Der Einfluss der Temperatur auf den gesättigten Dampf ist auch ein ganz anderer als auf den nicht gesättigten. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird nicht nur die Spannung des schon gebildeten Dampfes vermehrt, sondern es bildet sich auch eine neue Quantität Dampf von stärkerer Spannung, so dass die Spannung sehr viel rascher wächst als nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze. Bei jeder Temperatur hat der Dampf einer Flüssigkeit ein ganz bestimmtes Maximum der Spannkraft, und dieses Maximum wächst sehr rasch und für jede Flüssigkeit nach einem besondern Gesetze.

Während demnach bei den Gasen und den nicht gesättigten Dämpfen die Spannung oder Elasticität der Gase und Dämpfe von dem Raum, welchen dieselben ausfüllen und der Temperatur abhängen, ist die Spannung der gesättigten Dämpfe nur abhängig von der Temperatur des Raumes, in welchem sie sich befinden.

Hat der Raum, welcher mit Dämpfen angefüllt ist, die noch mit Flüssigkeit in Berührung sind, an verschiedenen Stellen eine verschiedene Temperatur, so zeigt sich noch ein weiterer Unterschied in dem Verhalten der Gase und der gesättigten Dämpfe, die Spannkraft des Dampfes in diesem Raume ist nämlich jene, welche der Dampf im Maximum der Spannkraft

haben würde, wenn der ganze Raum nur diejenige Temperatur hätte, welche er an seiner kältesten Stelle hat.

Mit Hülfe des Apparates (Fig. 93) lässt sich dieses leicht nachweisen; wir richten denselben in derselben Weise her, wie es vorhin angegeben ist, schliessen aber den Hahn *h* nicht. Wir lassen dann mit einer gekrümmten Pipette noch etwas Aether in die Röhre *R* aufsteigen und umgeben dann den ganzen Dampfraum mit schmelzendem Eis. Der Dampf zeigt dann eine Spannkraft von 183^{mm}. Ganz dieselbe Spannkraft zeigt er aber auch, wenn nur der Kolben *K* von Eis umgeben ist, welches auch dann die Temperatur der Röhre *R* sein mag, obwohl dort über dem Quecksilber flüssiger Aether ist.

Der Grund dieser Erscheinung ist eben der, dass bei der Temperatur 0^0 der Aetherdampf durchaus keine höhere Spannkraft haben kann als das Maximum von 183^{mm}. In der Röhre *R* bildet sich zunächst Dampf mit der Spannung, welche der dort vorhandenen Temperatur entspricht. Dieser Dampf verbreitet sich bis zum Kolben *K* und wird dort zum Theil condensirt, bis der Druck dort und somit im ganzen Raume nur mehr 183^{mm} ist. In der Röhre *R* bildet sich dann neuer Dampf, jedoch auch dieser wird zum Theil in *K* condensirt, und so wiederholt sich der Process, bis aller Aether aus der Röhre *R* in den Kolben *K* hinüber destillirt ist, und die Spannkraft des Dampfes gleichmässig jene geworden ist, welche dem Dampfe im Maximum der Spannkraft bei der Temperatur 0^0 zukommt.

§. 70.

Erklärung des Siedens. Mit Hülfe der im vorigen Paragraphen mitgetheilten Erfahrungen über das Verhalten der Dämpfe werden die Erscheinungen des Siedens leicht verständlich. Die Thatsache, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur von der Oberfläche der Flüssigkeiten Dämpfe aufsteigen, so lange über derselben nicht Dämpfe im Maximum der Spannkraft für die in Rede stehende Temperatur lagern, beweist uns, dass die Wärme immer das Bestreben hat, die Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln. Diesem Bestreben wirken bei einer gegebenen Temperatur die Cohäsion der Flüssigkeit und ein vorhandener äusserer Druck entgegen. Betrachten wir zunächst den letzteren, und denken wir uns eine Flüssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre. Erinnern wir uns an die im ersten Theil betrachtete Diffusion der Gase, welche uns zeigt, dass in gewisser Weise für ein Gas ein mit einem andern Gase erfüllter Raum sich als ein leerer Raum verhält, so erkennen wir, dass der Druck der Luft an der Oberfläche einer Flüssigkeit dort die Verdampfung nicht hindern kann, da die Dämpfe, wie die Gase, in der Luft wie in einem leeren Raum sich verbreiten. Die Masse der Flüssigkeit aber ist von der oberflächlichen Schicht, wie von einem Stempel bedeckt, auf welchem der äussere Luftdruck ruht. Würde nun im Innern auch eine Dampfbildung stattfinden, so müsste durch diesen Druck der gebildete Dampf sofort wieder flüssig werden, so lange die Temperatur der Flüssigkeit nicht so hoch ist, dass das derselben entsprechende Maximum der Spannkraft gleich jenem von der oberflächlichen Schicht auf die Flüssigkeit ausgeübten Drucke ist. Es kann daher aus dem Innern der Flüssigkeit eine Dampfbildung und somit ein Sieden der Flüssigkeit nicht eintreten,

so lange die Temperatur derselben so niedrig ist, dass das Maximum der Spannkraft kleiner ist als der äussere auf der Flüssigkeit lastende Druck. Sobald nun aber die Temperatur der Flüssigkeit so hoch ist, dass das Maximum der Spannung des Dampfes dem äussern Drucke gleich ist, kann der im Innern der Flüssigkeit gebildete Dampf durch den von der oberflächlichen Schicht ausgeübten Druck nicht mehr condensirt werden. Dieser Dampf steigt in Form von Blasen auf. Es folgt somit, dass die Siedetemperatur einer Flüssigkeit jene sein muss, bei welcher die Spannkraft des Dampfes dem äussern Drucke gleich ist; deshalb muss der Siedepunkt unter jedem Drucke ein ganz bestimmter unveränderlicher sein. Zugleich folgt aber, dass der Siedepunkt mit dem äussern Drucke veränderlich sein muss, dass derselbe mit wachsendem Drucke steigen, mit sinkendem Drucke tiefer liegen muss. Wir bemerken hier nochmals, dass wir als Siedepunkt oder Siedetemperatur jene bezeichnen, welche das von den Dämpfen umgebene Thermometer anzeigt, nicht die Temperatur der siedenden Flüssigkeit; letztere ist immer höher als diejenige des Dampfes, wie wir §. 67 sahen, und muss es sein.

Es unterliegt nämlich keinem Zweifel, dass bei dem Uebergange der Flüssigkeit in die Dampfform auch jene zwischen den Molekülen derselben thätige Kraft überwunden werden muss, welche die Flüssigkeit in der dem zweiten Aggregatzustande entsprechenden Lage hält. Im Momente der Dampfbildung, wo also diese Kraft überwunden werden muss, ist es deshalb nothwendig, dass die Spannung des Dampfes grösser ist als der äussere Druck allein, sie muss den äussern Druck und die Cohäsion der Flüssigkeit überwinden. Deshalb muss die Temperatur der Flüssigkeit, in welcher die Dampfbildung vor sich geht, immer höher sein als jene, bei welcher das Maximum der Spannkraft dem äussern Drucke gleich ist. Die bei dieser höhern Temperatur gebildeten Dämpfe dehnen sich indess schon in der Flüssigkeit, da diese auf den fertigen Dampf nicht mehr einwirkt, und mehr noch im Augenblicke des Austrittes aus der Flüssigkeit aus und nehmen die dem äussern Drucke gleiche Spannung und mit dieser zugleich die entsprechende Temperatur an. Die Abkühlung der Dämpfe ist eine Folge der mit ihrer Ausdehnung zu leistenden Arbeit.

Mit dieser Anschauung über den Vorgang des Siedens stehen auch alle die §. 67 besprochenen Thatsachen über die Veränderlichkeit der Siedetemperatur der Flüssigkeit in Einklang. Betrachten wir zunächst den Einfluss der Gefässwände und setzen voraus, es werde eine in gewöhnlicher Weise lufthaltige Flüssigkeit zum Sieden erhitzt[1]). Wenn eine Flüssigkeit in einem Gefässe kocht, von dessen Wänden sie stärker angezogen wird, als ihre Theile sich unter einander anziehen, so werden sich diese Theile leichter von einander, als von den Gefässwänden trennen. Deshalb muss die Flüssigkeit in solchen Gefässen diejenige Temperatur annehmen, bei welcher die Spannkraft der Dämpfe hinreicht, um den Druck und die molekularen Kräfte der Flüssigkeit zu überwinden. Diese Temperatur ist überhaupt die höchste, welche die Flüssigkeit unter dem vorhandenen Drucke annehmen kann, und sie ist dieselbe, welche die Flüssigkeit in einem Gefässe annehmen würde, welches aus derselben Flüssigkeit bestände. Kocht

1) *Magnus,* Poggend. Ann. Bd. LXI. p. 248.

dieselbe hingegen in einem Gefässe, von dessen Wänden sie mit geringerer Kraft zurückgehalten wird als von ihren gleichartigen Theilen, so wird auch nur eine geringere Kraft nöthig sein, um sie von diesen Wänden zu trennen, es wird daher rings an diesen Wänden die Dampfbildung und somit das Sieden schon bei einer niedrigern Temperatur beginnen. Daher ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit um so niedriger, je geringer die Adhäsion der Flüssigkeit an die Gefässwände ist. Zugleich sieht man, dass durch den Einfluss der Gefässwände die Temperatur der siedenden Flüssigkeit nur erniedrigt, nicht erhöht werden kann. Am nächsten wird sie der vorhin erwähnten höchsten Temperatur kommen, wenn die Flüssigkeit am meisten an der Wand adhärirt.

Wenn nun auch im Allgemeinen das Wasser an Metallen und mehr noch am Glas adhärirt, so finden sich doch immer einige Stellen, welche vom Wasser nicht benetzt werden, an denen dasselbe somit nicht adhärirt. Deshalb kann in solchen Gefässen die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auch nur wenig höher sein als diejenige des aus derselben entweichenden Dampfes, nur das Glas kann mit Hülfe von Säuren oder Alkalien so gereinigt werden, dass das Wasser überall adhärirt, und deshalb kann in so gereinigten Glasgefässen die Temperatur der siedenden Flüssigkeit jener am nächsten kommen, welche zur Ueberwindung des äussern Druckes und der molekularen Kräfte nothwendig ist. Es ist Magnus ebenfalls gelungen, in einer mit kaustischem Kali und Schwefelsäure gereinigten Platinschale die Temperatur der siedenden Flüssigkeit merklich zu erhöhen, aber nicht so stark als im Glase; der Grund ist wohl der, dass in einer solchen Schale immer Risse und Schramme sich befinden, welche von dem Wasser nicht erfüllt werden, da sie mit der an der Oberfläche verdichteten Luft angefüllt sind.

Die Beobachtungen von Donny, Dufour, Grove und Krebs, welche wir §. 67 besprochen haben, beweisen weiter, dass die Dampfbildung im Innern einer flüssigen Masse um so schwieriger ist, je luftfreier die Flüssigkeit ist. Wir müssen daraus schliessen, dass die molekularen Kräfte, welche die Flüssigkeitsmoleküle in der dem zweiten Aggregatzustand entsprechenden Lage halten, sehr gross sind, und dass die Wärmebewegung bei der Siedetemperatur nur dann diese Kräfte zu überwinden im Stande ist, wenn die Flüssigkeitsmoleküle nicht an allen Seiten von gleichartigen Molekülen umgeben sind. Die in einer Flüssigkeit absorbirte Luft, welche gleichmässig in derselben verbreitet ist, bewirkt, dass dort, wo sich ein Luftmolekül zwischen den Flüssigkeitsmolekülen befindet, gewissermassen eine Blase vorhanden ist, deren Wandung von Flüssigkeitsmolekülen gebildet ist, welche dann ähnlich wie die in der Oberfläche befindlichen Moleküle nur einseitig festgehalten werden. An solchen Stellen kann dann, wenn die Temperatur hinreichend hoch ist, die nur einseitige Anziehung der Moleküle überwunden werden, es tritt die Bildung einer Dampfblase ein, welche sich dann durch immer neue von ihren Wandungen losgerissene Moleküle vergrössert und in der Flüssigkeit, da sie durch den vorhandenen Druck nicht comprimirt wird, aufsteigt. So lange dann im Innern oder an den Wänden die Flüssigkeit mit Luft oder Wandstellen, an denen sie wenig adhärirt, in Berührung ist, tritt, ähnlich wie an der Oberfläche, immer eine Dampfbildung ein und damit das Sieden; sobald das nicht mehr der Fall ist, kann sich kein Dampf

in der Flüssigkeit mehr bilden, und das Sieden hört auf. Da aber mit steigender Temperatur die Wärmebewegung eine immer lebhaftere wird, können auch dann, wenn die Moleküle rings von gleichartigen umgeben sind, die molekularen Kräfte überwunden werden, in höherer Temperatur kann also auch dann wieder eine Dampfbildung eintreten. Ist dann aber an irgend einer Stelle ein Dampfbläschen entstanden, so muss sofort eine massenhafte Dampfbildung entstehen, und das Sieden muss dann ein explosives werden, wie es nach den Beobachtungen von Dufour und Krebs auch der Fall ist.

Man könnte auf den ersten Blick glauben, dass die Verhältnisse bei den kochenden Salzlösungen dieselben wären, dass demnach auch dort zwar die Temperatur der siedenden Flüssigkeit höher, die Temperatur der Dämpfe aber doch die dem äussern Drucke enstprechende, also 100° sein müsse. Denn die Erhöhung der Temperatur, bei welcher die Lösung siedet, hat ihren Grund nur darin, dass zwischen den Wassertheilchen diejenigen des gelösten Salzes vertheilt sind, und die Adhäsion des Wassers am Salze die Bildung des Dampfes erschwert. Man hat deswegen auch früher die Rudberg'sche Beobachtung durch die Annahme zu erklären gesucht, dass zwar zur Bildung des Dampfes die Temperatur höher sein müsse, da seine Spannkraft nicht nur dieselben Widerstände, wie beim Wasser, sondern auch die Anziehung des Salzes zum Wasser zu überwinden hätte, dass dann aber der gebildete Dampf sich ausdehne und mit der dem äussern Drucke entsprechenden Spannung auch die entsprechende Temperatur annehme. Indess sind die Verhältnisse hier doch andere, und wir werden bei Betrachtung der Spannkraft des aus Salzlösungen gebildeten Dampfes den Nachweis liefern, dass dieser Dampf im Maximum seiner Spannkraft erst bei höherer Temperatur diejenige Spannung erhält, welche der aus reinem Wasser entwickelte Dampf bei niedrigerer Temperatur besitzt.

Es ergibt sich somit, dass die Erscheinung des Siedens und die Abhängigkeit des Siedepunktes vom äussern Drucke sich vollständig aus der Thatsache erklären, dass der Dampf bei einer bestimmten Temperatur nur eine gewisse Spannung besitzen und diese nicht überschreiten kann. Damit drängt sich dann die Frage auf, worin denn diese Thatsache begründet ist; dieselbe folgt unmittelbar aus der Anschauung, welche Clausius von der Verdampfung gebildet hat[1]).

Wie wir im §. 37 mittheilten, besitzen nach der Annahme von Clausius in den Flüssigkeiten die Moleküle eine ziemlich complicirte Bewegung, die fortschreitend schwingend und drehend sein kann, aber im Allgemeinen so begrenzt ist, dass jedes Molekül in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmoleküle bleibt. Es kann nun aber, besonders an der Oberfläche, und überall wo die Moleküle nicht von allen Seiten von gleichen Molekülen umgeben sind, der Fall eintreten, dass durch ein Zusammentreffen der verschiedenen Bewegungen ein Molekül mit solcher Heftigkeit von seinen benachbarten Molekülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raum weiterfliegt.

---

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. C. Abhandlungen etc. Abhdlg. XIV.

Ist der Raum begrenzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molekülen allmählich mehr und mehr füllen. Diese Moleküle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie Gas, und stossen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molekül gegen sie fliegt, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Moleküle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viele Moleküle in dem obern Raum verbreitet sind, dass durchschnittlich in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle gegen die Flüssigkeit stossen und von ihr festgehalten werden, als andere Moleküle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist also nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind und sich daher compensiren.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche zu dieser Compensation nöthig ist, hängt davon ab, wie viele Moleküle von der Flüssigkeitsoberfläche in der Zeiteinheit ausgesandt werden, und diese Zahl ist offenbar von der Lebhaftigkeit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit, d. h. von ihrer Temperatur abhängig. Da nun von dieser Dichtigkeit die Anzahl der Stösse abhängig ist, somit der Druck, welche der Dampf, wie jedes Gas auf die Wände ausübt, so muss das Maximum der Spannung des Dampfes von einer bestimmten Flüssigkeit von der Temperatur und nur von dieser abhängen.

Aus dieser Anschauung erklärt sich auch, warum ein über der Flüssigkeit befindliches Gas die Verdampfung nicht hindert, da durch die Stösse der einzelnen Gasmoleküle die Abgabe der Moleküle der Flüssigkeit nicht gehindert wird.

§. 71.

Messung der Spannkraft der Dämpfe. Die Spannkraft der Dämpfe, wenn sie mit Flüssigkeit in Berührung sind, und besonders diejenige der Wasserdämpfe ist mehrfach und von den verschiedensten Physikern untersucht worden.

Es gibt nach §. 68 und 69 zwei Methoden, um die Spannkraft der Dämpfe bei den verschiedensten Temperaturen zu bestimmen. Entweder man erzeugt in einem abgeschlossenen Raum Dämpfe, und beobachtet den Druck, welchen diese Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur ausüben, oder man lässt die Flüssigkeit unter einem bestimmten Druck sieden, und beobachtet die Temperatur der siedenden Dämpfe. Da nach dem Vorigen die so bestimmte Siedetemperatur jene ist, bei welcher die Spannung der Dämpfe dem äussern auf der Flüssigkeit lastenden Drucke gleich ist, so gibt der äussere Druck, unter welchem die Flüssigkeit siedet, uns die Spannung der Dämpfe für die Siedetemperatur.

Die erste der beiden Methoden wurde von sämmtlichen ältern Beobachtern angewandt, so von Ziegler[1]), welcher in einen Papinianischen Topf ein mit

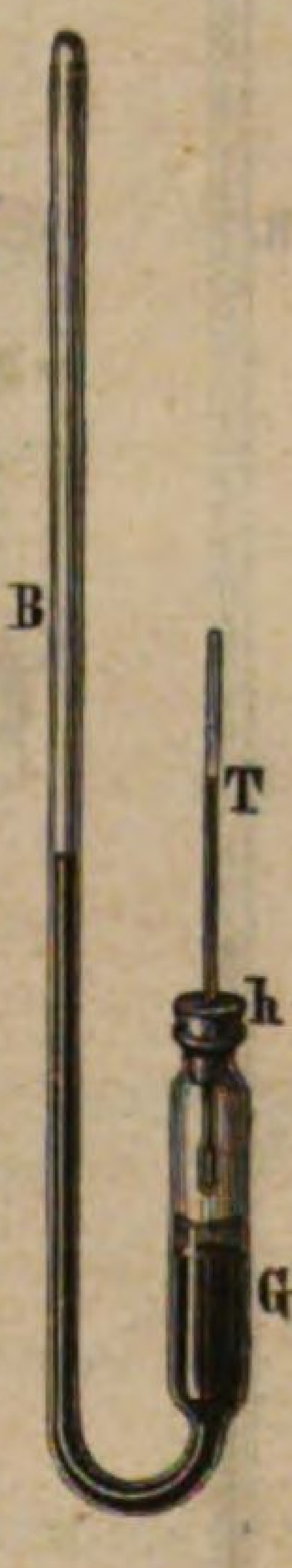
1) *Ziegler*, Specimen physico-chemicum de digestore Papini. Basel 1759.

Quecksilber gefülltes Gefäss stellte, und in dieses eine an beiden Enden offene Glasröhre tauchte, welche luftdicht durch den Deckel des Topfes geführt war. Das Wasser wurde dann in dem Topfe zum Sieden gebracht, und durch den Druck der Dämpfe das Quecksilber in der Röhre emporgetrieben. Die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule, vermehrt um den Druck der Atmosphäre, gab dann den Druck der Dämpfe und ein gleichzeitig beobachtetes Thermometer, dessen Gefäss in die siedende Flüssigkeit tauchte, die Temperatur derselben an.

Ebenso verfuhr Watt[1]), und in ganz ähnlicher Weise Betancourt[2]), um die Spannkraft der Dämpfe des Wassers in Temperaturen über der Siedehitze zu bestimmen. Um die Spannkraft der Dämpfe in niedrigeren Temperaturen zu untersuchen, wandte Watt ein Barometer an, in welches über dem Quecksilber eine kleine Quantität Wasser eingebracht war, und dessen Dampfraum sich in einem Wasserbade befand, mit welchem er erwärmt wurde. Die von Watt für diese Temperaturen erhaltenen Zahlen sind jedoch unsicher, da nicht der ganze Dampfraum sich in dem Wasserbade befunden zu haben scheint, und somit die beobachteten Spannungen nicht den im Wasserbade beobachteten Temperaturen entsprechen. Gleiches gilt von den Messungen, welche Southern[3]) zu demselben Zwecke anstellte.

Der Erste, welcher diesen Umstand berücksichtigte, war G. G. Schmidt[4]), dessen Methode jedenfalls vollkommen einwurfsfrei war. Dieselbe ist im Wesentlichen folgende: Auf das Quecksilber des offenen ziemlich weiten Schenkels *G* eines Heberbarometers *B* (Fig. 95) wurde ein wenig Wasser gebracht und dasselbe in lebhaftes Sieden versetzt; durch den Strom der entweichenden Dämpfe wurde dann zugleich alle Luft aus dem Schenkel *G* fortgenommen. War das geschehen, so wurde auch dieser Schenkel luftdicht geschlossen, indem das Thermometer *T* mit einem luftdicht schliessenden Kork in denselben eingesetzt wurde. Auf diese Weise wurde bewirkt, dass auf das Quecksilber des Barometers nur die in dem Gefässe *G* abgesperrten Dämpfe drückten, die Höhe der in dem geschlossenen Schenkel gehobenen Quecksilbersäule maass daher direkt den Druck der Dämpfe. Zur Untersuchung desselben wurde dann das Gefäss *G* in ein Wasserbad getaucht und zugleich die Temperatur der Dämpfe am Thermometer *T* und die Höhe der im langen Schenkel über das Niveau des Quecksilbers im Schenkel *G* gehobenen Quecksilbersäule bestimmt. Schmidt's Messungen indess haben keine zuverlässigen Resultate geliefert, wie schon daraus hervorgeht, dass er die Spannkraft des Wasserdampfes bei 0^0 gleich 0 findet.

Fig. 95.



Dalton[5]) wandte ein anderes Mittel an, um den von Watt und Southern begangenen Fehler zu vermeiden. Er wandte zwar wieder dieselbe Methode

1) *Watt*, Robison System of mechanical Philosophy. Edit. von Brewster. Vol. II. p. 29. 1814.

2) *Betancourt*, Mémoire sur la force expansive de la vapeur. Paris 1792.

3) *Southern* in Robison System of mech. Phil. II. p. 170.

4) *G. G. Schmidt*, Gren's Neues Journal der Physik. Bd. IV.

5) *Dalton*, Gilbert's Ann. Bd. XV. p. 1.

zur Messung an, indem er einfach über das Quecksilber eines gewöhnlichen Barometers eine kleine Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit einbrachte; er umgab indess dieses Barometer seiner ganzen Länge nach mit einem weitern Glascylinder, dessen Boden aus einem durchbohrten wasserdicht schliessenden Kork bestand, durch welchen ebenfalls wasserdicht das Barometer hindurchgeschoben war. Dieser Cylinder wurde dann mit Wasser gefüllt und die Temperatur der Dämpfe derjenigen des Wassers, welche mit einem hineingesenkten Thermometer bestimmt wurde, gleich gesetzt. Indessen auch dieses Mittel ist nicht ausreichend, weil es unmöglich ist, einer Wassersäule von der Höhe des Barometers überall die gleiche Temperatur zu geben. Da man nun nicht sicher sein kann, dass das Thermometer gerade die niedrigste Temperatur angibt, so folgt, dass auch die beobachtete Spannkraft nicht das der beobachteten Temperatur entsprechende Maximum ist. In der That sind auch Dalton's Angaben den neuern Versuchen nicht entsprechend.

Um die Spannkraft des Dampfes in höheren Temperaturen zu bestimmen, wandte Dalton die zweite der möglichen Methoden an, er untersuchte die Siedetemperaturen der Flüssigkeiten, wenn sie unter der Glocke der Luftpumpe oder sonst bestimmtem äussern Druck siedeten. Da indess unter der Glocke der Luftpumpe die Temperatur der Flüssigkeit, sowie die Spannung der Dämpfe beständig abnimmt, so kann diese Methode, so angewandt, nur annähernd richtige Resultate geben.

Fig. 96.

Wieder ein anderes Mittel, um den ganzen Dampfraum auf einer und derselben genau zu bestimmenden Temperatur zu erhalten, sowie auch nach derselben Methode die Spannkräfte in niedern wie in höhern Temperaturen zu bestimmen, wandte Ure[1]) an. Er stellte ein Heberbarometer her, dessen offener Schenkel länger war als der geschlossene (Fig. 96). Ueber das Quecksilber des geschlossenen Schenkels wurde die zu untersuchende Flüssigkeit eingebracht. Auf das geschlossene Ende wurde dann mit einem durchbohrten Kork eine Flasche *F* mit abgesprengtem Boden geschoben, und diese dann mit Wasser gefüllt, welches erwärmt wurde. Das Thermometer *T* gab die Temperatur des Wassers und der Dämpfe. Das Quecksilber in dem geschlossenen Schenkel wurde immer auf dem Niveau *a* gehalten, indem stets in den offenen Schenkel *B* Quecksilber nachgefüllt wurde, so dass der mit Dämpfen angefüllte Raum immer unverändert dieselbe Grösse besass. Wie man sieht, ist es hier leicht, bei der geringen Höhe der zu erwärmenden Flüssigkeit eine gleichmässige Temperatur zu erhalten, und somit, da überdies noch das lange Gefäss des Thermometers sich unmittelbar an dem nicht viel längern Dampfraum befand, die Temperatur der Dämpfe genauer zu beobachten. Die Spannkraft der Dämpfe ist bei

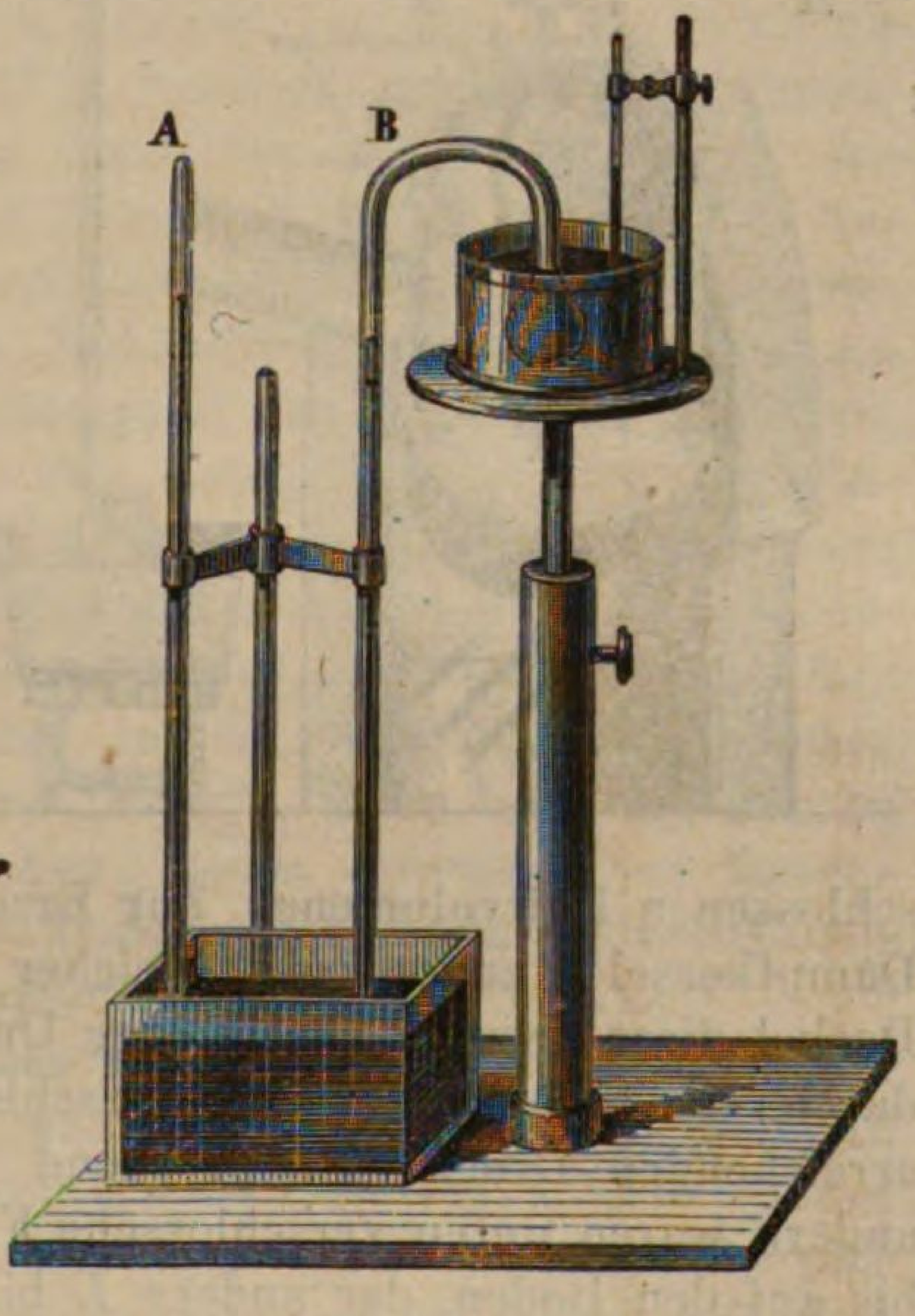
1) *Ure*, Philosophical Transactions for the year 1818.

dieser Methode gleich der Differenz zwischen dem Unterschiede der Quecksilberhöhen im offenen und geschlossenen Schenkel und dem Barometerstande, denn wie man sieht, ist dieser Apparat ein Barometer, dessen Quecksilbersäule durch die entwickelten Dämpfe herabgedrückt wird.

Von ältern Versuchen erwähnen wir nur noch die Beobachtungen von Kämtz[1]), welcher während mehrerer Jahre zwei Barometer neben einander aufstellte, deren eines über dem Quecksilber Wasser enthielt. Die Höhen derselben wurden verglichen, ihre Differenz gab die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur der umgebenden Luft. Die Beobachtungen erstrecken sich über die Temperaturen — 19^0 bis 26^0.

Gay-Lussac[2]) wandte zur Bestimmung der Spannkräfte in Temperaturen unter 0^0 den von uns vorhin abgeleiteten Satz an, nach welchem die Spannung der Dämpfe in einem ungleich erwärmten Raume gleich derjenigen ist, welche den Dämpfen an der Stelle der niedrigsten Temperatur zukommt. Er stellte zwei Barometer in ein und dasselbe Gefäss neben einander; das eine derselben *B* (Fig. 97) war oben umgebogen und tauchte mit dem umgebogenen Ende in ein Gefäss, welches mit einer flüssigen Kältemischung versehen war. Wenn dann auch zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit über das Quecksilber des Barometers *B* gebracht wird, so ist doch, wie wir sahen, nach einiger Zeit dieselbe vollständig in die Kugel hinüberdestillirt, welche sich in der Kältemischung befindet, und die Spannkraft der Dämpfe ist ganz dieselbe, wie wenn der ganze Dampfraum von der Kältemischung umgeben gewesen wäre. Die Spannkraft der Dämpfe wird dann einfach durch den Höhenunterschied der beiden Barometer und die entsprechende Temperatur durch ein in die Kältemischung getauchtes Thermometer gegeben.

Fig. 97.



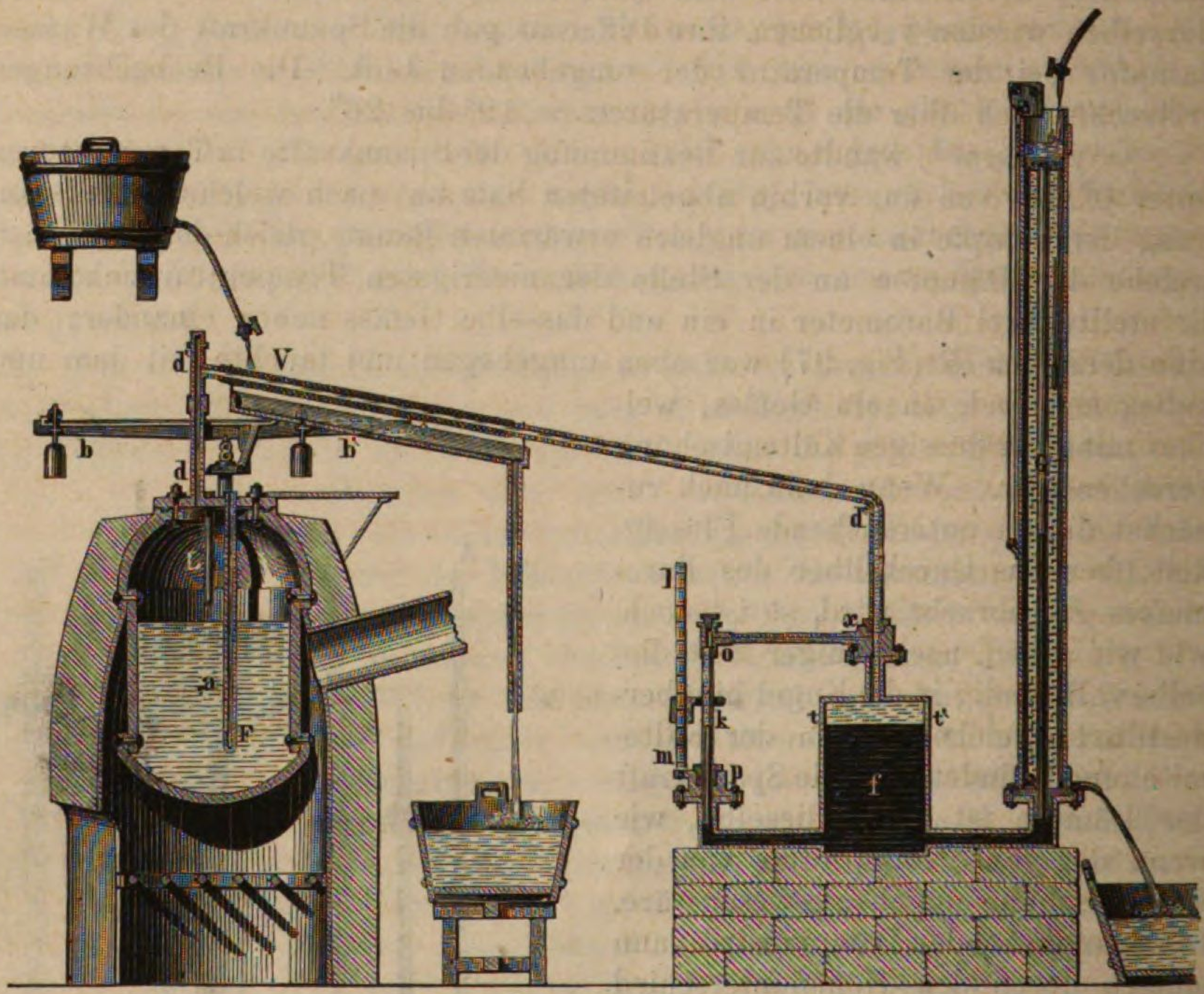
Die sämmtlichen bisher angeführten Methoden der Messung eignen sich nicht zu Beobachtungen, welche die Siedetemperaturen der Flüssigkeiten weit übersteigen; auch Ure hat nur bis zu ungefähr 140^0 die Spannung der Dämpfe untersucht. Da nun für diese ausser den selbst für technische Zwecke kaum hinreichend genauen Beobachtungen von Arzberger[3]) und Christian[4]), welche die Belastung eines Ventils bestimmten, das der Dampf bei einer

1) *Kämtz,* Lehrbuch der Meteorologie. Bd. I. p. 290.
2) *Gay-Lussac,* Biot Traité de physique cet. T. I.
3) *Arzberger,* Jahrbücher des Polytechn. Instituts zu Wien, herausgegeben von Prechtl. Bd. I. 1819.
4) *Christian,* Mécanique industrielle. T. II. p. 225.

bestimmten Temperatur zu heben vermochte, keine Bestimmungen vorhanden waren, so unternahmen Arago und Dulong im Auftrage der Pariser Akademie die Untersuchung dieser Frage[1]).

Den von diesen Physikern angewandten Apparat zeigt Fig. 98; sie maassen direkt den Druck des Dampfes aus der Compression eines abge-

Fig. 98.



schlossenen Luftvolumens. Zur Erzeugung des Dampfes wurde ein grosser Dampfkessel a angewandt, welcher in einen Ofen eingemauert war. Der Deckel dieses Kessels hatte vier Durchbohrungen. Die eine derselben war durch ein Sicherheitsventil verschlossen, auf welchem Gewichte dem zu erreichenden Drucke entsprechend verschoben werden konnten. In zwei andern waren unten verschlossene Flintenläufe eingesetzt, deren einer F fast bis auf den Boden, der andere L bis in die Mitte des Kessels hinabreichte, so dass der letztere immer nur von dem Wasserdampfe umgeben war. Diese Röhren dienten zur Aufnahme der Thermometer, deren Gefässe so vor dem Drucke des Dampfes geschützt waren und somit keine Aenderung ihrer Capacität erleiden konnten. Das eine dieser Thermometer gab die Temperatur des Wassers, das andere diejenige des Dampfes an. Da die über den Deckel hervorragenden Theile der Thermometerröhren eine andere Temperatur gehabt hätten, als die unteren in dem Kessel befindlichen, eine Tempe-

1) *Dulong* und *Arago*, Mémoires de l'Académie. T. X. Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. Poggend. Ann. Bd. XVIII.

ratur, welche sich überdies nicht genau bestimmen liess, so wurden die Thermometer unmittelbar über dem Kessel horizontal umgebogen, und mit Röhren umgeben, durch welche immerfort frisches Wasser floss, dessen Temperatur durch ein besonderes Thermometer bestimmt wurde. Man konnte auf diese Weise aus dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Glases und Quecksilbers berechnen, welche Temperatur die Thermometer angezeigt haben würden, wenn die Röhren ihrer ganzen Länge nach sich in dem Dampfkessel befunden hätten.

In die vierte der im Deckel des Dampfkessels befindlichen Oeffnungen wurde ein aus mehreren Flintenläufen zusammengesetztes Rohr $d\,d'\,d''$ befestigt, welches erst senkrecht aufstieg, $d\,d'$, und dann mit sanfter Neigung seitwärts ging, $d'\,d''$, und zuletzt in dem Deckel des gusseisernen Gefässes f mündete. Vermittels dieses Rohres wurde der Druck des Dampfes auf das Manometer fortgepflanzt. Als solches diente die oben geschlossene Glasröhre G, dieselbe, welche diesen Physikern zur Prüfung des Mariotte'schen Gesetzes gedient hatte. Die Röhre communicirte unten mit dem Gefässe f, welches bis zur Höhe $t\,t'$ mit Quecksilber gefüllt war. Um das Niveau des Quecksilbers im Gefässe beobachten zu können, communicirte in ganz gleicher Weise mit dem Gefässe f die Glasröhre k, welche zugleich oben durch die horizontale Röhre $O\,x$ mit dem Rohre $d\,d''$ in Verbindung stand. Das Quecksilber in der Glasröhre stand somit ganz unter demselben Druck, wie das Quecksilber des Gefässes, die Oberfläche musste daher mit derjenigen des Gefässes in derselben Horizontalebene sich befinden. Der übrige Theil des Gefässes f sowie die Röhre k über dem Quecksilber, $O\,x$ und $d'\,d''$ waren mit Wasser gefüllt, welches, um seine Dichtigkeit unverändert zu bewahren, durch einen stets über die Röhre $d'\,d''$ fliessenden Wasserstrom auf constanter Temperatur erhalten wurde. Wie man sieht, pflanzte so das Wasser den Druck, welchen die Dämpfe bei d' auf dasselbe ausübten, zu dem Quecksilber des Gefässes f fort, und dadurch wurde das Quecksilber in die Röhre G hinaufgetrieben. Die Compression des in der Glasröhre enthaltenen Luftvolumens ergab dann den Druck der Dämpfe, indem man zu dem zu dieser Compression nach dem Mariotte'schen Gesetze erforderlichen Drucke den Druck der in der Röhre G über das Niveau $t\,t$ gehobenen Quecksilbersäule hinzufügte und den Druck der Wassersäule $d'\,t$ davon abzog.

Bei den Versuchen wurde nun folgendermassen verfahren. Nachdem der Kessel so weit mit Wasser gefüllt war, dass der kürzere Flintenlauf durch dasselbe nicht erreicht wurde, brachte man das Wasser zum Sieden und liess es, um alle Luft aus dem Apparate zu vertreiben, ungefähr eine Viertelstunde sieden, während das Sicherheitsventil und die Röhre $d\,d'$ offen war. Dann wurde das Sicherheitsventil belastet und die Röhre $d\,d'$ durch eine Schraube verschlossen. Sofort stiegen die Thermometer und das Quecksilber in dem Manometer. War nun nahezu die Temperatur erreicht, bei welcher man beobachten wollte, so wurden alle Luftzüge des Ofens geschlossen und dadurch das Feuer geschwächt. Von da an stiegen die Thermometer und das Quecksilber im Manometer nur langsam, erreichten ein Maximum und fingen wieder an zu sinken. Zu gleicher Zeit notirte nun ein Beobachter den Stand des Manometers und ein anderer den der Thermometer, und das von beiden gleichzeitig beobachtete Maximum der Temperatur und des Druckes, welches hinlänglich lange zur sichern Beobachtung anhielt,

wurde dann als zusammengehörig, der beobachtete Druck als die der beobachteten Temperatur entsprechende Spannkraft des Dampfes angenommen. Das von Arago und Dulong beobachtete Temperaturintervall reichte von 100^0 bis 224^0, der Druck der Dämpfe bis zu 24 Atmosphären.

Einige Jahre später unternahm eine amerikanische Commission[1]) ebenfalls Versuche über die Spannkraft der Wasserdämpfe in hohen Temperaturen, nach einer der vorigen im Princip ganz gleichen Methode. Die Resultate dieser Untersuchung weichen aber von denen der französischen Akademiker nicht unmerklich ab, bei der Temperatur 180^0 um circa 0,65 Atmosphären oder 0,5 Meter Quecksilberdruck.

Gegen Beider Versuche lässt sich eine Einwendung machen, welche der Zuverlässigkeit ihrer Resultate bedeutenden Eintrag thut. Die französischen Akademiker sowohl als die amerikanischen Physiker beobachteten die Temperatur des Dampfes in dem Kessel, und liessen die Dämpfe den Druck ausüben in dem Rohre dd'. Es ist nun aber keinem Zweifel unterworfen, dass dort die Temperatur niedriger war als im Kessel, und deshalb muss auch, nach dem Satze, dass in einem ungleich erwärmten Raume die Spannkraft nicht höher sein kann, als sie der niedrigsten Temperatur in dem Raume zukommt, die beobachtete Spannung zu klein sein, d. h. einer niedrigern als der beobachteten Temperatur entsprechen.

Dies und die Verschiedenheit der von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe für die Spannkraft der Wasserdämpfe veranlasste im Jahre 1843 Magnus und Regnault fast gleichzeitig Spannkraftmessungen auszuführen. Beide Beobachter kamen nach verschiedenen Methoden zu fast identischen Resultaten, so dass dadurch ebensowohl die Vorzüglichkeit ihrer Versuche bewiesen ist, als auch die numerischen Werthe für die Spannkraft der Wasserdämpfe festgestellt sind.

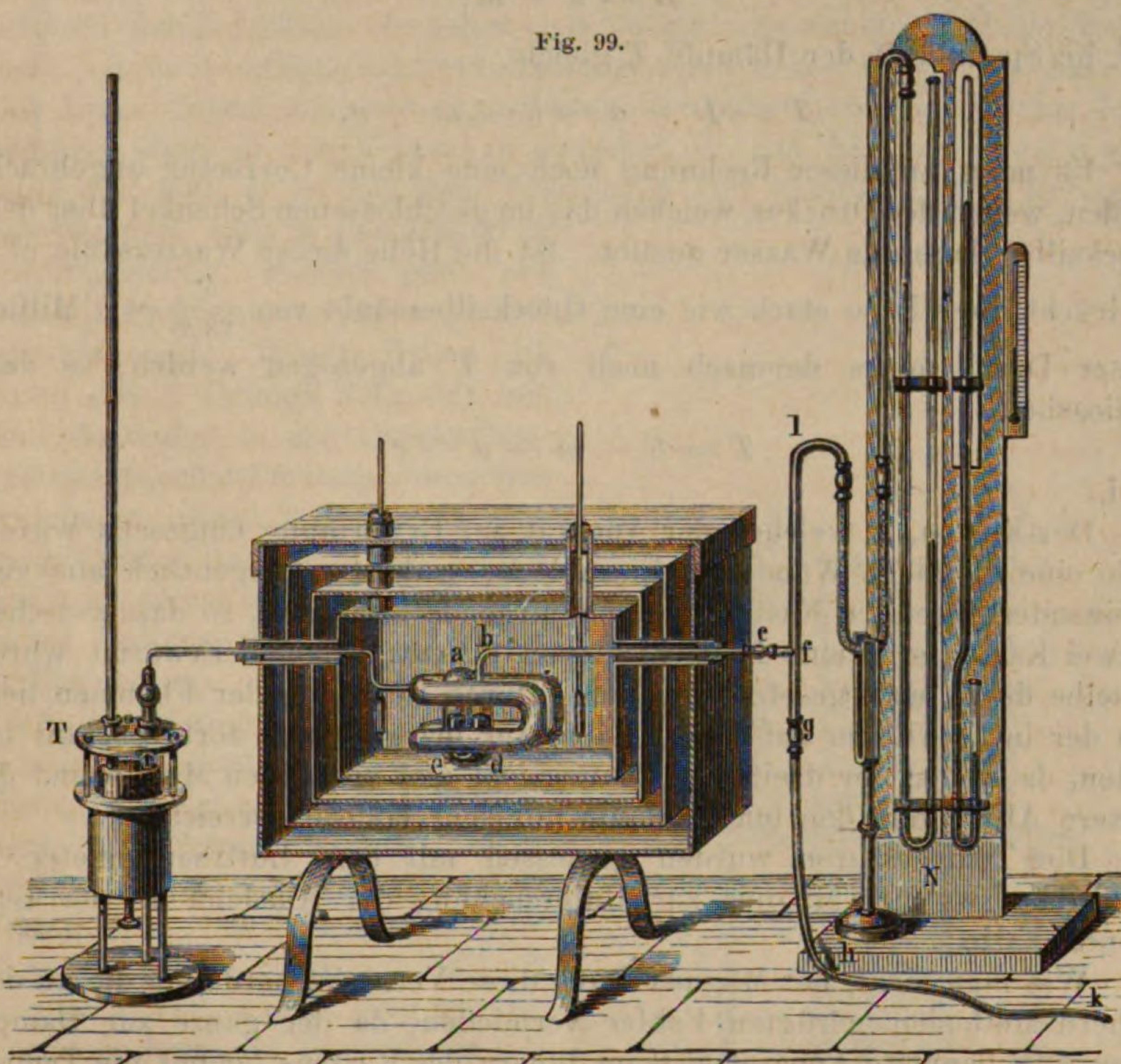
Magnus[2]) wandte zu seinen Versuchen folgendes Verfahren an. Ein kurzes U förmig gebogenes Rohr $acbd$, Fig 99, dient zur Erzeugung der Dämpfe. Das eine Ende desselben ist verschlossen, und um den Raum für die Dämpfe etwas zu vergrössern, in eine Kugel a ausgeblasen. An dem andern Ende bei b ist rechtwinklig eine Glasröhre bc angesetzt, welche aus dem Kasten, in welchen der Apparat zur Erwärmung eingesetzt wird, eine Strecke weit, bis c hervorragt. Der kurze geschlossene Schenkel dieses Rohres wird mit Quecksilber gefüllt und dieses gut ausgekocht. Dann wird etwas Wasser, das vorher $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden anhaltend heftig gekocht hat, durch c in den offenen Schenkel gegossen und eine kleine Quantität desselben noch warm durch Neigen der Röhre über das Quecksilber in a gebracht, und das überschüssige Wasser wieder abgegossen.

Der aus dem Kasten hervorragende Theil dieses Apparates ist bei c mittels Kautschuk an ein $\top$ förmiges Glasrohr $cfgl$ gebunden, dessen einer Arm durch das Rohr ghk zu einer Luftpumpe, dessen anderer noch freier Arm fl zu einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer MN führt. Wird nun mit der Luftpumpe in dem Rohre und dem Manometer die Luft verdünnt, so können die Dämpfe den Druck überwinden, unter welchem sich

1) Encyclopaedia Brittanica. Vol. XX. p. 588. Art. Steam. Von *Regnault* übersetzt in Relation des expériences etc. Mémoires de l'Académie. T. XXI.
2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LXI.

das Wasser in dem Raume *a* befindet, und das Quecksilber sinkt in dem geschlossenen, steigt in dem offenen Schenkel. Die Luft wird dann so weit

Fig. 99.



verdünnt, dass das Quecksilber in dem geschlossenen und offenen Schenkel gleich hoch steht; ein geringer noch vorhandener Unterschied in der Stellung der Quecksilbersäulen wird dann mit dem Kathetometer gemessen. Zu dem Ende hat der Kasten, in welchen der Apparat zur Erwärmung eingesetzt wird, zwei sich gerade gegenüberliegende Oeffnungen, welche mit Spiegelglasplatten geschlossen sind, und der Apparat ist so gestellt, dass man durch diese die Schenkel der *U* förmigen Röhre sehen kann.

Wie man sieht, bedarf es zur Bestimmung der Spannkraft des Dampfes bei einer gegebenen Temperatur folgender Messungen: erstens des Barometers, zweitens der Höhendifferenz der Quecksilbersäulen im Manometer, und schliesslich des Unterschiedes der Quecksilberoberflächen in dem *U* förmigen Rohr. Letzterer Unterschied gibt die Differenz zwischen der Spannkraft der Dämpfe und dem Drucke der Luft in der Röhre *bc* und dem Manometer. Sei dieselbe gleich a^{mm}, um welche das Quecksilber im geschlossenen Schenkel höher steht, der Druck der Dämpfe also kleiner ist. Der Höhenunterschied im Manometer gibt an, um wie viel der Druck der Luft im Innern des Apparates kleiner ist als derjenige der äussern auf den offenen Schenkel des Manometers drückenden Luft. Sei dieser Höhenunter-

schied gleich m^{mm}, und der Barometerstand gleich b^{mm}, alles auf 0^0 reducirt, so ist der Druck der im Apparate vorhandenen Luft

$$D = b - m,$$

und die Spannkraft der Dämpfe T gleich

$$T = D - a = b - m - a.$$

Es muss an dieser Rechnung noch eine kleine Correctur angebracht werden, wegen des Druckes, welchen das im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber lagernde Wasser ausübt. Ist die Höhe dieser Wassersäule c^{mm}, so drückt dieselbe so stark wie eine Quecksilbersäule von $\frac{c}{13,59} = e$ Millim. Dieser Druck muss demnach noch von T abgezogen werden, so dass schliesslich

$$T = b - m - a - c$$

wird.

Der Kasten, in welchen der Apparat zur Erwärmung eingesetzt wurde, hatte eine vierfache Wand von Eisenblech, er bestand eigentlich aus vier in einander gesetzten Kasten, die sich nirgends berührten, so dass zwischen je zwei Kasten sich eine Luftschicht von 1 Cent. befand. Erwärmt wurde derselbe durch untergesetzte Lampen. Durch Reguliren der Flammen liess sich der innere Raum auf jede Temperatur bringen und dort constant erhalten, da wegen der dreifachen Luftschicht und vierfachen Metallwand die äussere Abkühlung den innern Raum nur sehr langsam erreichte.

Die Temperaturen wurden gemessen mit dem Luftthermometer T, demselben, welches Magnus zur Untersuchung der Ausdehnung der Luft benutzt hatte.

Wie man sieht, hat Magnus durch diese Versuchsanordnung die an den frühern Methoden gerügten Fehler vermieden, da der ganze zur Dampferzeugung benutzte Apparat sich im Innern des Kastens befand, die Temperatur also an allen Stellen desselben gleich sein musste. Die beobachtete Temperatur ist also sicher diejenige des Dampfes. Die Methode hat aber noch weitere Vorzüge. Wie wir sahen, müssen alle Beobachtungen von Quecksilberhöhen zur Bestimmung von Druckdifferenzen, wenn sie vergleichbar sein sollen, auf die Temperatur 0^0 reducirt werden. Dazu muss man natürlich die Temperaturen des Quecksilbers genau kennen; bei der Methode von Schmidt oder Ure, wo die Temperatur der Quecksilbersäulen an verschiedenen Stellen verschieden ist, ist das nicht der Fall, hier aber, wo die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt sind, das Quecksilber des Manometers also nicht mit erwärmt wird, kann man die Temperatur der einzelnen zu messenden Quecksilbersäulen auf das genaueste bestimmen.

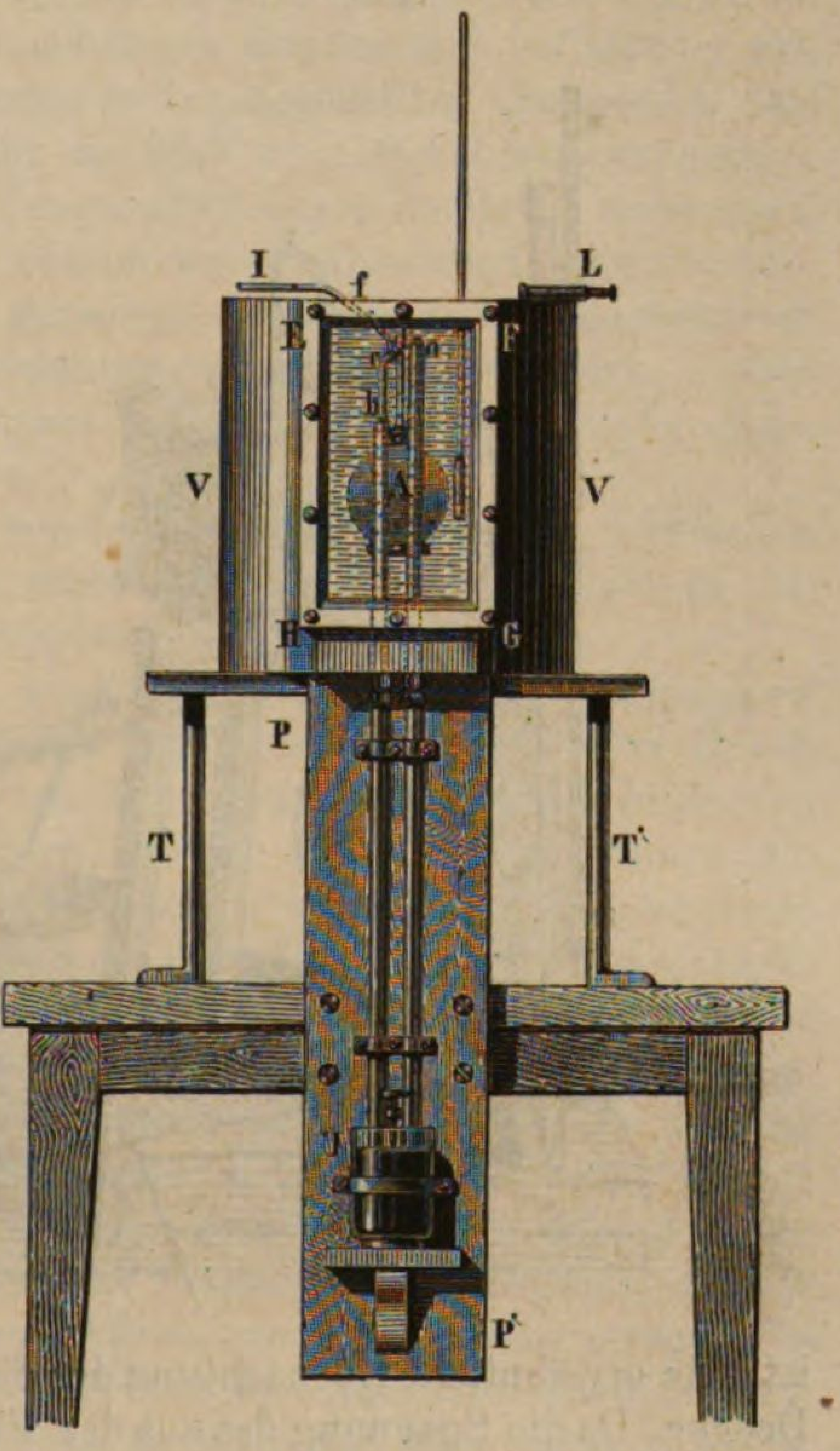
Ein grosser Vorzug dieser Methode ist ferner der, dass sie die Spannkraft der Dämpfe in allen Temperaturen zu messen gestattet, in der tiefsten ebenso sicher wie in höhern, und wenn man die Luftpumpe mit einer Compressionspumpe vertauscht, weit über die Siedetemperatur des Wassers hinaus, so weit es eben die Festigkeit der Apparate gestattet.

Regnault[1]) wandte drei verschiedene Methoden zur Bestimmung der

1) *Regnault*, Relation des expériences etc. Mémoires de l'Acad. T. XXI. Poggend. Ann. Ergänzungsband II.

Spannkraft der Dämpfe an, für Temperaturen unter dem Gefrierpunkte des Wassers die Methode von Gay-Lussac ganz in der beschriebenen Weise, für die Temperaturen zwischen 0^0 und 58^0 die Methode von Watt, und für die höheren Temperaturen die schon von Dalton angewandte Methode des Siedens, jedoch in bedeutend vervollkommneter Weise. Ueber die nach der Gay-Lussac'schen Methode angestellten Versuche haben wir nichts hinzuzufügen. Den zu den Versuchen zwischen 0^0 und 58^0 benutzten Apparat zeigt Fig. 100, er ist mit dem Watt'schen fast identisch. Zur Erzeugung des Dampfes wird in den Ballon *A* ein Kügelchen, welches ganz mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist, eingelegt. Dieser Ballon ist durch das ⊤ förmige Rohr *dcf* mit dem einen der in das Quecksilbergefäss *U* tauchenden Barometerrohre verbunden, deren anderes ein gut ausgekochtes Barometer ist. Durch den noch freien Arm *f* ist das Innere dieses Ballons mit der Luftpumpe in Verbindung. Der Ballon und $^1/_3$ der beiden Barometerröhren befindet sich in dem Kasten *V V* von Eisenblech, in welchem vorn als Durchsicht eine Spiegelglasplatte einen Theil der Wandung bildet. Vor dem Versuche wird nun zunächst der Ballon *A* ausgetrocknet, und dann die Luft möglichst vollständig ausgepumpt. Nachdem dann die Verbindung des Ballons mit der Luftpumpe durch Zuschmelzen des Verbindungsrohres bei *I* unterbrochen ist, wird zunächst aus der Differenz der beiden Quecksilbersäulen in dem Barometer *o* und dem Rohre *h* die Spannung der noch im Ballon vorhandenen trocknen Luft bei der Temperatur 0^0 bestimmt, dann durch starke Erwärmung das mit Wasser gefüllte Kügelchen gesprengt, und so der Ballon *A* und der nicht mit Quecksilber gefüllte Theil des Rohres *h* mit Dämpfen erfüllt. Die Spannkraft der Dämpfe ist dann gleich der Differenz der Quecksilbersäulen im Barometer und in dem Rohre *h*, vermindert um den Druck der vorher noch im Apparate vorhandenen trocknen Luft.

Fig. 100.

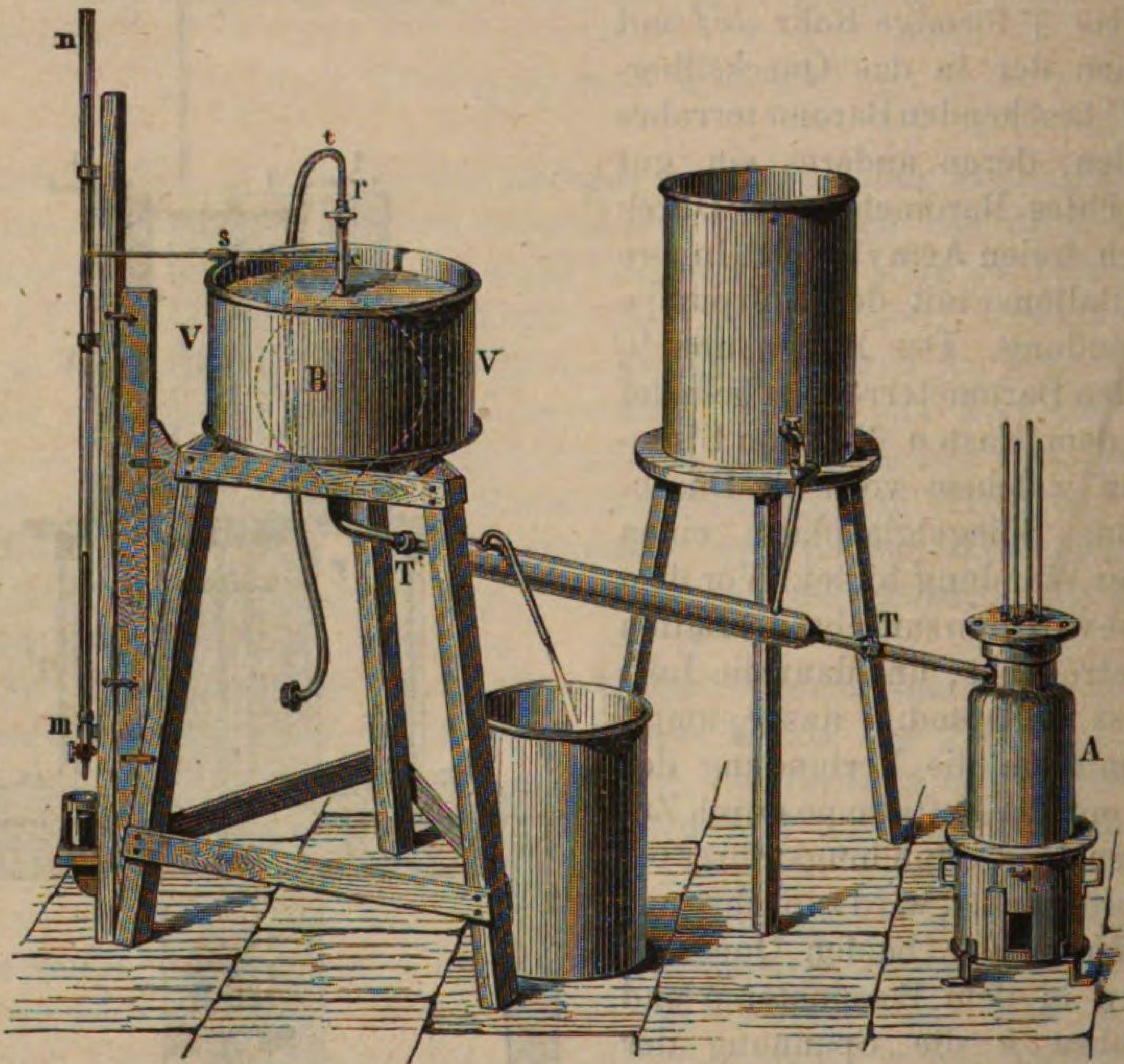


Um die Temperatur des Dampfraums während der einzelnen Versuche constant zu erhalten, wurde der ganze Kasten *V V* mit Wasser gefüllt, welches durch einen Rührapparat in beständiger Bewegung gehalten wurde. Die Temperatur desselben, und somit diejenige des Dampfraumes wurde mittels eingesenkter Thermometer bestimmt. Das Wasser in dem Kasten konnte erwärmt, und so die Spannung der Dämpfe bis gegen 60^0 bestimmt werden.

Den Fehler Watt's, sieht man, vermied Regnault dadurch, dass er die Spannkraft der Dämpfe mit diesem Apparate nur in Temperaturen untersuchte, bei welchen das Quecksilber des Rohres h den Kasten noch nicht verliess, so dass also der ganze Dampfraum immer vollständig von demselben Wasser umgeben war. Die ungleiche Erwärmung der Quecksilbersäulen in o und h kann keinen Fehler in der Berechnung bewirken, da die Spannkraft der Dämpfe durch die Differenz der Quecksilbersäulen im Kasten gemessen wurde, und die Temperatur dieser Säulen derjenigen des Wassers gleich war. Zur Reduction dieser Differenz auf 0^0 diente also die Temperatur des Wasserbades.

Der von Regnault zur Messung der Spannkräfte in höhern Temperaturen benutzte Apparat ist Fig. 101 dargestellt, das Princip der Methode

Fig. 101.



ist, wie erwähnt, die Beobachtung der Siedetemperatur unter einem gegebenen Drucke. Da die Spannung des aus der Flüssigkeit beim Sieden entweichenden Dampfes genau gleich ist dem äussern Drucke, so gibt dieser die Spannkraft des Dampfes bei der beobachteten Siedetemperatur. Als Siedegefäss diente die auf einem Ofen stehende und mit einem aufgebolzten Deckel luftdicht verschlossene kupferne Retorte A. Der Hals der Retorte steckt in dem Rohre TT, welches von einem Kühlapparate umgeben ist, durch welchen beständig ein Strom kalten Wassers hindurch geht, um es constant auf einer niedrigen Temperatur zu erhalten. Das Rohr TT communicirt mit einem grossen Ballon B, der 24 Liter Inhalt hat, und welcher in ein grosses Gefäss VV voll Wasser eingeschlossen ist, das die Temperatur der Umgebung hat. Der Ballon hat oben ein zweiarmiges Ansatzrohr. Der eine Arm xs ist an das Manometer mn angekittet, ein gewöhnliches Quecksilber-

manometer, welches den Druck im Innern des Apparates durch die Höhendifferenz der in den communicirenden Röhren enthaltenen Quecksilbersäulen angibt. Der andere durch den Hahn *r* verschliessbare Arm *rt* steht in Verbindung mit einer Luftpumpe oder, wenn die Spannung der Dämpfe in Temperaturen über 100^0 untersucht werden soll, mit einer Compressionspumpe. Dadurch kann man im Innern des Ballons *B* und somit auch auf der Flüssigkeit in *A* jeden beliebigen Druck herstellen.

Zur Bestimmung der Siedetemperatur dienen vier gewöhnliche Quecksilberthermometer, welche ähnlich angebracht sind, wie Dulong und Arago die ihrigen in dem Dampfkessel anbrachten. Von dem Deckel reichen vier unten verschlossene eiserne Röhren in die Retorte hinab, zwei bis in die Flüssigkeit, zwei in den Dampf. Diese Röhren wurden fast vollständig mit Quecksilber gefüllt und die Thermometer in das Quecksilber eingesenkt. Die Angaben der Thermometer wurden für die über dem Deckel hervorragenden Theile der Röhren corrigirt; um die Temperatur dieser Theile zu bestimmen, wurde zwischen dieselben ein kleines Thermometer aufgehängt. Die Thermometer selbst waren vorher auf das genaueste mit einem Luftthermometer verglichen und ihre Angaben auf diejenigen des letztern reducirt. Daher beziehen sich die Regnault'schen Temperaturangaben, ebenso wie diejenigen von Magnus auf das Luftthermometer.

Ausser dem oben abgebildeten wurde von Regnault zu den Versuchen in Temperaturen nahe bei 200^0 ein nach demselben Princip aber in viel grössern Dimensionen ausgeführter Apparat benutzt.

Bei den Versuchen wurde nun zunächst durch Aus- oder Einpumpen von Luft in den Ballon *B* im Innern des Apparates ein bestimmter Druck hergestellt, und dann die Retorte erhitzt. Die beim Erwärmen sich bildenden Dämpfe konnten den Druck nicht ändern, da sie sofort in dem Rohre *TT'* condensirt wurden und somit in dem Ballon *B* keine höhere Spannkraft erreichen konnten als die der Temperatur der Umgebung entsprechende. Mit dem Erhitzen wurde dann so lange fortgefahren, bis die Thermometer einen ganz festen Stand annahmen, welcher dann anzeigte, dass die Flüssigkeit in der Retorte im Sieden war, da eine Flüssigkeit oder der aus ihr entbundene Dampf nur dann bei fernerem Erhitzen sich nicht weiter erwärmen, wenn die Flüssigkeit siedet. Da man nun das Sieden so lange anhalten konnte als man wollte, indem die verdampfte Flüssigkeit, in *TT'* condensirt, wieder in die Retorte zurückfloss, so konnte man sowohl die Temperaturen als auch die zugehörigen Drucke mit aller Sicherheit messen. Das ist der grosse Vorzug, welchen diese Methode vor allen andern, selbst vor derjenigen von Magnus hat. Bei dieser muss man durch vorsichtiges Reguliren der Erhitzung die Temperaturen constant halten, was in der Praxis immer nur kurze Zeit möglich ist.

§. 72.

Spannkraft der Wasserdämpfe. Bei der grossen Wichtigkeit, sowohl in wissenschaftlicher Beziehung als auch ganz besonders für die Industrie, sind am ausführlichsten von allen Dämpfen die Wasserdämpfe auf ihre Spannkraft untersucht; ja die meisten der im vorigen Paragraphen erwähnten Forscher haben nur diesen Dämpfen ihre Aufmerksamkeit zugewandt. Bei der Betrachtung der Spannkraft der Wasserdämpfe werden wir indess nur

die Beobachtungen von Magnus und Regnault zu beachten haben, da bei allen frühern Forschern entweder in der Beobachtungsmethode eine constante Fehlerquelle lag, oder die Messungen nicht jenen Grad von Genauigkeit haben, welchen Magnus und Regnault durch die Vervollkommnung der Messinstrumete erreichen konnten. Nur diese beiden haben zu ihren Messungen sich des Kathetometers bedient, und nur diese haben zur Bestimmung der Temperaturen das Luftthermometer oder Quecksilberthermometer angewandt, deren Gang mit dem Luftthermometer verglichen war.

Die Beobachtungen von Magnus und Regnault weichen daher auch mehr oder weniger von den Resultaten der frühern Untersuchungen ab, unter einander stimmen sie indess so vollkommen überein, dass in dieser Uebereinstimmung der glänzendste Beweis liegt für die bewunderswürdige Genauigkeit, mit welcher diese Physiker gemessen haben, wie für die Zuverlässigkeit der von ihnen erhaltenen Resultate. Die folgende Tabelle stellt eine Anzahl der von diesen Physikern direkt gemessenen Spannkräfte zusammen.

Spannkräfte der Wasserdämpfe beobachtet

von Magnus		von Regnault	
Temperatur	Spannkräfte	Temperatur	Spannkräfte
°C.	Mm.	°C.	Mm.
		— 32,84	0,27
		— 22,10	0,66
— 5,31	2,95	— 12,30	1,63
— 3,64	3,45	— 2,38	3,85
0,00	4,525	0,00	4,54
+ 8,01	7,93	+ 8,20	8,14
11,98	9,88	11,54	10,02
16,82	13,52	16,46	13,83
23,85	22,24	23,45	23,42
35,95	43,96	35,13	42,29
44,90	71,20	36,13	44,34
52,12	101,40	44,38	69,25
58,68	139,13	52,16	102,82
74,47	281,57	56,81	128,43
78,33	330,13	75,18	291,31
82,25	387,15	78,95	340,27
86,21	450,64	82,80	397,74
91,34	553,03	86,65	462,27
93,66	601,78	91,31	550,36
99,39	743,56	93,66	601,96
100,87	779,73	99,58	748,84
104,64	901,70	100,74	777,09
		105,08	904,87
		111,74	1131,60
		122,59	1601,25
		131,35	2094,69
		147,48	3306,39
		148,26	3359,54

Diese Tabelle zeigt, wie die von beiden Physikern für gleiche Temperaturen gefundenen Zahlen keine grössern Unterschiede zeigen, als sie durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingt sind. Dieselben rühren her theils von Ungenauigkeiten der Messungen, theils von Unsicherheiten in den Temperaturbestimmungen. Es ist, besonders in höhern Temperaturen nicht möglich, dieselben bis auf $0^0,1$ mit Sicherheit zu machen, und da in diesen der Unterschied eines zehntel Grades einen Unterschied von mehreren Millimetern in den Spannkräften bedingt, so kann dort eine solche Differenz in den Beobachtungsresultaten nicht auffallen.

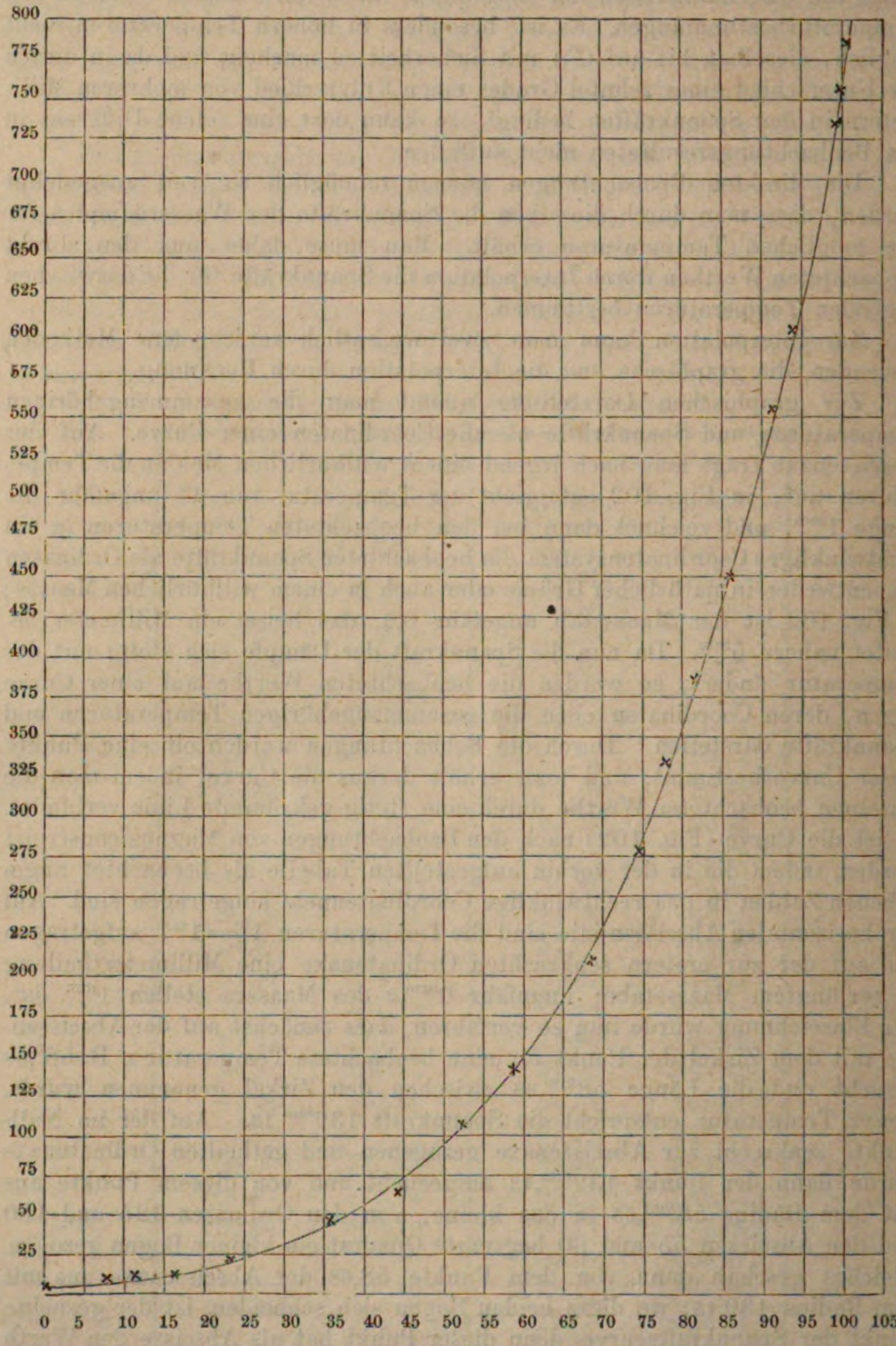
Die direkten Beobachtungen können unmöglich so weit ausgedehnt werden, dass man durch dieselben die Spannkräfte des Wasserdampfes für alle möglichen Temperaturen erhält. Man muss daher aus den direkt beobachteten Werthen durch Interpolation die Spannkräfte für die dazwischen liegenden Temperaturen bestimmen.

Zur Interpolation kann man zwei wesentlich verschiedene Methoden anwenden, die graphische und die Interpolation durch Rechnung.

Zur graphischen Darstellung nimmt man die zusammengehörigen Temperaturen und Spannkräfte als die Coordinaten einer Curve. Auf der Abscissenaxe trägt man nach irgend einem willkürlichen Maasse die Temperaturen auf, in Fig. 102 entspricht der Temperatur von 1^0 ungefähr die Länge 1^{mm}, und zeichnet dann bei den beobachteten Temperaturen in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die beobachteten Spannkräfte als Ordinaten ein, entweder in natürlicher Grösse oder auch in einem willkürlichen Maasse; in Fig. 102 ist der Maassstab ungefähr 0,2, das heisst ein Millimeter bedeutet nahezu 5^{mm}. Da nun die Spannkraft der Dämpfe sich stetig mit der Temperatur ändert, so werden die beobachteten Werthe auf einer Curve liegen, deren Coordinaten eben die zusammengehörigen Temperaturen und Spannkräfte darstellen. Durch die Beobachtungen werden einzelne Punkte dieser Curve bestimmt, und man erhält daraus die Curve, indem man die einzelnen beobachteten Werthe durch eine stetig gekrümmte Linie verbindet. So ist die Curve (Fig. 102) nach den Beobachtungen von Magnus construirt worden, indem die in der vorhin aufgestellten Tabelle als beobachtet angegebenen Zahlen in das rechtwinklige Coordinatennetz eingetragen sind. Auf der horizontalen Abscissenlinie sind die Temperaturen $1^0 = 1^{mm}$ aufgetragen und auf der zur erstern senkrechten Ordinatenaxe eine Millimetertheilung in verjüngtem Maassstabe; ungefähr $0^{mm},2$ des Maasses stellen 1^{mm} dar. Zur Einzeichnung wurde nun so verfahren, dass zunächst auf der Abscissenaxe mit dem Zirkel der Punkt für eine beobachtete Temperatur z. B. $58^0,68$ gesucht und die Länge $58^{mm},68$ zwischen den Zirkel genommen wurde. Dieser Temperatur entspricht die Spannkraft $139^{mm},13$. Auf der im Nullpunkte senkrecht zur Abscissenaxe gezogenen und getheilten Ordinatenaxe wurde dann der Punkt $139^{mm},13$ aufgesucht und von diesem Punkte aus mit dem Radius $58^{mm},68$ in das kleine, von den Ordinaten 125 und 150 und den Abscissen 55 und 60 begrenzte Quadrat ein kleiner Bogen gezogen. Gleiches geschah dann von dem Punkte 58,68 der Abscissenaxe aus mit dem Radius 139,13; wo diese beiden Bogen sich schneiden, ist der gesuchte Punkt der Spannkraftscurve, denn dieser Punkt hat als Abscisse den Werth 58,68 und als Ordinate 139,13. Die Temperatur und die entsprechende Spannkraft bilden also die Coordinaten dieses Punktes. In gleicher Weise

wurden die andern beobachteten Werthe eingetragen, in der Figur zeigen die kleinen Kreuzchen die so construirten Punkte, und dann durch diese die

Fig. 102.



stetig gekrümmte Curve hindurchgelegt. Die einem Punkte dieser Curve angehörigen Coordinaten geben dann die zusammengehörigen Temperaturen

auf der Abscissenaxe, und Spannkräfte des Wasserdampfes auf der Ordinatenaxe. So würden wir z. B. an dieser Curve erhalten

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
15° C.	12mm	60°	149mm
25	24	70	232
35	40	80	355
45	71	90	522
55	117	100	760.

Regnault hat in der That diese Methode der graphischen Interpolation angewandt, indem er auf einer Kupferplatte ein Coordinatennetz gravirte[1]), in welchem die Millimetertheilung der Ordinaten in natürlicher Grösse und für den Werth eines Grades eine Länge von ungefähr 1 Centim. genommen war.

Zur genauen Bestimmung der Spannkräfte ist indess diese Methode nicht geeignet, da auch die genaueste Zeichnung immer mit Fehlern behaftet ist; sie wurde deshalb von Regnault auch nur zur Controle der direkt erhaltenen Beobachtungen angewandt, und dazu ist sie vorzüglich geeignet. Denn, wie gesagt, ordnen sich die Spannkräfte auf einer Curve, welche sich aus den Beobachtungen ableiten lässt; wenn nun einzelne Beobachtungen Werthe liefern, welche merklich über oder unter der Curve liegen, so muss man diese als fehlerhaft bezeichnen, und darf dieselben zur Interpolation der nicht beobachteten Werthe nicht anwenden.

Die andere Interpolationsmethode ist diejenige durch Rechnung; man sucht eine Formel auf, in welcher die Spannkräfte als abhängig von der Temperatur dargestellt sind, die also für jede beliebige Temperatur die Spannkräfte zu berechnen gestattet. Es sind im Laufe der Zeit sehr viele Formeln von den verschiedenen Physikern aufgestellt[2]), welche zum Theil auch in gewisser Weise theoretisch abzuleiten versucht worden sind. Da indess diese Ableitungen immer auf mehr oder minder hypothetischen Voraussetzungen beruhen, so sind sämmtliche Formeln nur als empirische anzusehen. Die ältern Formeln, welche nur an den weniger genauen ältern Versuchen geprüft werden konnten, brauchen wir daher nicht zu berücksichtigen; wir erwähnen nur die von Magnus und von Regnault angewandten Formeln.

Magnus[3]) bediente sich einer von Roche und unabhängig davon später von August[4]) aufgestellten Formel, zu welcher August durch die Annahme geführt wurde, dass die Spannkraft der Wasserdämpfe nahezu nach einer geometrischen Progression wachse, wenn die Temperaturen in arithmetischer Progression zunehmen. Wenn das genau der Fall wäre, so würde die Gleichung

---

1) Die von *Regnault* gezeichnete Curve ist im Originalmaassstabe dem 21. Bande der Mémoires der Pariser Akademie angehängt.

2) Eine Zusammenstellung sämmtlicher Interpolationsformeln, die bis dahin angewandt wurden, gibt *Egen*, Poggend. Ann. Bd. XVIII. Daraus, vervollständigt, Dove, Repertorium. Bd. I.

3) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. LXI.

4) *August*, Poggend. Ann. Bd. XIII.

$$S = a \,.\, m^t,$$

worin S die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur t, a diejenige bei 0^0 und m den Coefficienten der geometrischen Reihe bedeutet, die Spannkräfte für jede Temperatur wiedergeben. Um indess durch einen solchen Ausdruck die Spannkräfte darzustellen, müsste für m eine mit der Temperatur abnehmende Grösse gesetzt werden, da die Spannkräfte sich nicht genau in einer geometrischen Reihe ordnen. Deshalb setzt nun August folgende Gleichung

$$S = a \,.\, b^{\frac{t}{1 + \beta t}},$$

worin also anstatt der Constanten m eine mit der Temperatur abnehmende Function von t gesetzt ist. In dieser Formel sind drei Constanten zu bestimmen, a, b, β. August bestimmt von diesen a aus seinen und Gay-Lussac's Versuchen, die beiden andern durch theoretische Betrachtungen. Magnus dagegen berechnet alle Constanten aus seinen Beobachtungen, nachdem er der Gleichung die Form gegeben hat

$$S = a \,.\, b^{\frac{t}{\gamma + t}}.$$

Zur Bestimmung der Constanten hat er nun zunächst aus seinen Beobachtungen

$$t = 0;\; S = 4{,}525,$$

also

$$a = 4{,}525.$$

Ferner nach der Definition der Temperatur 100^0 als jener, bei welcher das Wasser unter dem Drucke 760^{mm} siedet,

$$t = 100^0;\; S = 760^{\text{mm}};$$

somit

$$760 = 4{,}525 \,.\, b^{\frac{100}{\gamma + 100}}.$$

Um nun noch eine zweite Relation zwischen γ und b zu erhalten und so beide Grössen zu bestimmen, entwickelt er aus dieser Gleichung

$$\log b = \frac{\gamma + t}{t} \cdot \log \frac{S}{4{,}525}$$

und berechnet dann aus $t = 100$ und einer Reihe beobachteter Werthe von t und S nach der sogenannten Methode der kleinsten Quadrate b und γ. Er findet

$$\gamma = 234{,}69;\; \log b = 7{,}4475,$$

also

$$b = 10^{7{,}4475}.$$

Darnach wird

$$S = 4{,}525 \,.\, 10^{\frac{7{,}4475 \,.\, t}{234{,}69 + t}}.$$

Wie genau diese Formel die beobachteten Spannkräfte wiedergibt,

zeigt folgende Zusammenstellung der vorhin als beobachtet angegebenen Spannkräfte mit den für jene Temperaturen nach dieser Formel berechneten.

Temperatur	Spannkraft		Differenz	Temperatur	Spannkraft		Differenz
	beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet	
°C.	Mm.	Mm.	Mm.	°C.	Mm.	Mm.	Mm.
— 5,31	2,95	3,04	+ 0,09	58,68	139,13	139,72	+ 0,59
— 3,64	3,45	3,45	0,00	74,47	281,57	281,55	— 0,02
0,00	4,525	4,525	—	78,33	330,13	330,58	+ 0,45
+ 8,01	7,93	7,97	+ 0,04	82,25	387,15	387,56	+ 0,41
11,98	9,88	10,41	+ 0,53	86,21	450,64	453,31	+ 2,67
16,82	13,52	14,24	+ 0,72	91,34	553,03	552,20	— 0,83
23,85	22,24	22,02	— 0,22	93,66	601,78	602,53	+ 0,75
35,95	43,96	44,15	+ 0,19	99,39	743,56	743,49	— 0,07
44,90	71,20	71,06	— 0,14	100,87	779,73	784,07	+ 4,34
52,12	101,40	102,12	+ 0,72	104,64	901,70	895,83	— 5,87

Wir werden am Schlusse des Paragraphen die von Magnus hiernach aufgestellte Reihe der Spannkräfte mit der von Regnault aufgestellten zusammenstellen.

Regnault[1]) wandte zur Berechnung seiner Versuche eine zuerst von Biot[2]) angegebene Interpolationsformel an. Ist S die Spannkraft bei der Temperatur t, und sind a, b, c, α, β fünf aus den Beobachtungen zu berechnende Constanten, so wird

$$\log S = a + b \,.\, \alpha^t - c \,.\, \beta^t \,\ldots\ldots \text{A}).$$

Zur Bestimmung der Constanten hat man wenigstens 5 genaue Beobachtungen nothwendig. Regnault bestimmte deshalb zunächst durch graphische Interpolation in der vorhin angegebenen Weise folgende Werthe von S

$$t = 0^0,\ S = 4^{mm},60;\ t = 25^0 \text{ C.},\ S = 23,55,$$

$$t = 50^0 \text{ C.},\ S = 91,98;\ t = 75^0 \text{ C.},\ S = 288,50;\ t = 100^0 \text{ C.},\ S = 760^{mm}.$$

Man erhält daraus nach einer Revision der Regnault'schen Rechnungen von Moritz[3]) für die Constanten folgende Werthe:

$$\log \alpha = 0,006864937$$
$$\log \beta = 0,996725536 - 1$$
$$\log b = 0,131990711 - 2$$
$$\log c = 0,611740767$$
$$a = 4,7393707.$$

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad T. XXI. Poggend. Ann. Ergänzungsband II.

2) *Biot*, Connaissance des temps pour 1844.

3) *Moritz*, Bulletin de l'Acad. de St. Petersbourg XIII. Berliner Berichte über die Fortschritte der Physik für 1854.

Diese Formel wandte Regnault indess nur zur Berechnung der zwischen 0^0 und 100^0 liegenden Werthe von t an. Für Temperaturen unter 0^0 bis -32^0 wandte er folgende einfachere Formel an

$$S = a + b \cdot \alpha^x \ldots \text{B}),$$

worin x nicht gleich der nach der Centesimalskala bestimmten Temperatur t, sondern

$$x = t + 32$$

ist. Die drei Constanten a, b, α bestimmte er aus den Werthen

$t = -32$	$x = 0$	$S = 0^{mm},32$
$t = -16$	$x = 16$	$S = 1,29$
$t = 0$	$x = 32$	$S = 4,60$

und fand

$$\log b = 0,6024724 - 1$$
$$\log \alpha = 0,0333980$$
$$a = -0,08038.$$

Für die Temperaturen über 100^0 benützte Regnault die Formel

$$\log S = a - b \cdot \alpha^x - c \cdot \beta^x \ldots \text{C}),$$

worin $x = t + 20$.

Die fünf Constanten wurden berechnet aus

$t = -20^0$	$x = 0$	$S = 0^{mm},91$
$t = +40^0$	$x = 60$	$S = 54,91$
$t = 100$	$x = 120$	$S = 760,00$
$t = 160$	$x = 180$	$S = 4651,60$
$t = 220$	$x = 240$	$S = 17390,0$

und fanden sich

$$\log \alpha = 0,994049292 - 1$$
$$\log \beta = 0,998343862 - 1$$
$$\log b = 0,1397743$$
$$\log c = 0,6924351$$
$$a = 6,2640348.$$

Die Formel C schliesst sich ebenfalls den Werthen von S für Temperaturen unter 0^0 mit grosser Genauigkeit an, so dass diese Formel auch dazu dienen kann, die ganze Reihe der Spannkräfte wiederzugeben.

Es wird überflüssig sein, die hiernach berechneten Spannkräfte noch besonders mit den beobachteten zusammenzustellen. Wir lassen statt dessen die Tafel der Spannkräfte, wie sie von Magnus und wie sie von Regnault berechnet ist, für ganze Grade folgen.

Tabelle der Spannkraft der Wasserdämpfe.

Temperatur	Spannkräfte nach		Temperatur	Spannkräfte nach	
	Magnus	Regnault		Magnus	Regnault
°C.	Mm.	Mm.	°C.	Mm.	Mm.
— 32	—	0,320	26	25,026	24,988
— 30	—	0,386	27	26,547	26,505
— 25	—	0,605	28	28,148	28,101
— 20	0,916	0,927	29	29,832	29,782
— 15	1,403	1,400	30	31,602	31,548
— 10	2,109	2,093	31	33,464	33,406
— 9	2,284	2,267	32	35,419	35,359
— 8	2,471	2,455	33	37,473	37,411
— 7	2,671	2,658	34	39,630	39,565
— 6	2,886	2,876	35	41,893	41,827
— 5	3,115	3,113	36	44,268	44,201
— 4	3,361	3,368	37	46,758	46,691
— 3	3,624	3,644	38	49,368	49,302
— 2	3,905	3,941	39	52,103	52,039
— 1	4,205	4,263	40	54,969	54,906
— 0	4,525	4,600	41	57,969	57,910
+ 1	4,867	4,940	42	61,109	61,055
2	5,231	5,302	43	64,396	64,346
3	5,619	5,687	44	67,833	67,790
4	6,032	6,097	45	71,427	71,391
5	6,471	6,534	46	75,185	75,158
6	6,939	6,998	47	79,111	79,093
7	7,436	7,492	48	83,212	83,204
8	7,964	8,017	49	87,494	87,499
9	8,525	8,574	50	91,965	91,982
10	9,126	9,165	51	96,630	96,661
11	9,751	9,792	52	101,497	101,543
12	10,421	10,457	53	106,572	106,636
13	11,130	11,162	54	111,864	111,945
14	11,882	11,908	55	117,378	117,478
15	12,677	12,699	56	123,124	123,244
16	13,519	13,536	57	129,109	129,251
17	14,409	14,421	58	135,341	135,505
18	15,351	15,357	59	141,829	142,015
19	16,345	16,346	60	148,579	148,791
20	17,396	17,391	61	155,603	155,839
21	18,505	18,495	62	162,908	163,170
22	19,675	19,659	63	170,502	170,791
23	20,909	20,888	64	178,397	178,714
24	22,211	22,184	65	186,601	186,945
25	23,582	23,550	66	195,124	195,496

Tabelle der Spannkraft der Wasserdämpfe.

Temperatur	Spannkräfte nach		Temperatur	Spannkräfte nach	
	Magnus	Regnault		Magnus	Regnault
°C.	Mm.	Mm.	°C.	Mm.	Mm.
67	203,975	204,376	94	610,217	610,661
68	213,166	213,596	95	633,305	633,692
69	222,706	223,165	96	657,120	657,443
70	232,606	233,093	97	681,683	681,931
71	242,877	243,393	98	707,000	707,174
72	253,530	254,073	99	733,100	733,191
73	264,577	265,147	100	760,000	760,000
74	276,029	276,624	102	816,273	816,074
75	287,898	288,517	104	875,971	875,410
76	300,193	300,838	106	939,260	938,310
77	312,934	313,600	108	1006,300	1004,910
78	326,127	326,811	110	1077,261	1075,370
79	339,786	340,488	115	1272,986	1269,410
80	353,926	354,643	120	—	1491,280
81	368,558	369,287	125	—	1743,88
82	383,697	384,435	130	—	2030,28
83	399,357	400,101	135	—	2353,73
84	415,552	416,298	140	—	2717,63
85	432,295	433,041	145	—	3125,55
86	449,603	450,301	150	—	3581,23
87	467,489	468,175	160	—	4651,62
88	485,970	486,638	170	—	5961,66
89	505,060	505,705	180	—	7546,39
90	524,775	525,392	190	—	9442,70
91	545,133	545,715	200	—	11688,96
92	566,147	566,690	210	—	14324,80
93	587,836	588,333	220	—	17390,36

Wir lassen schliesslich noch eine kleine Tabelle der Spannkräfte des Wasserdampfes von 0,1 zu 0,1 Grad zwischen 98⁰ und 101⁰ folgen. Mit Hülfe derselben ist es leicht, den zweiten festen Punkt der Thermometer zu bestimmen, da die diesen Spannkräften entsprechenden Siedepunkte wohl diejenigen sind, welche an der Erdoberfläche unter gewöhnlichem Luftdrucke vorkommen.

Temperatur	Spannkräfte	Differenz für 0°,1	Temperatur	Spannkräfte	Differenz für 0°,1	Temperatur	Spannkräfte	Differenz für 0°,1
97°,7	699,61	2,54	98°,8	727,96	2,62	100,0	760,00	2,73
97,8	702,15	2,55	98,9	730,58	2,63	100,1	762,73	2,73
97,9	704,70	2,56	99,0	733,21	2,64	100,2	765,46	2,74
98,0	707,26	2,56	99,1	735,85	2,65	100,3	768,20	2,75
98,1	709,82	2,57	99,2	738,50	2,66	100,4	770,95	2,76
98,2	712,39	2,58	99,3	741,16	2,67	100,5	773,71	2,77
98,3	714,97	2,59	99,4	743,83	2,67	100,6	776,48	2,78
98,4	717,56	2,59	99,5	746,50	2,68	100,7	779,26	2,78
98,5	720,15	2,60	99,6	749,18	2,69	100,8	782,04	2,79
98,6	722,75	2,60	99,7	751,87	2,70	100,9	784,83	2,80
98,7	725,35	2,61	99,8	754,57	2,71	101,0	787,63	
			99,9	757,28	2,72			

§. 73.

Spannkraft der Salzlösungen. Die im vorigen Paragraphen angegebenen Werthe für die Spannkraft des Wasserdampfes gelten nur dann, wenn der Dampf aus reinem Wasser aufsteigt, nicht aber wenn das Wasser Salze oder andere nicht mit eigener Spannung des Dampfes begabte Substanzen gelöst enthält. Die Spannkraft des Dampfes aus Lösungen ist immer kleiner als diejenige des aus reinem Wasser aufsteigenden Dampfes. Dass letzteres der Fall ist, war schon lange beobachtet, indess erst in neuerer Zeit wurde die Frage nach der Spannkraft der Dämpfe aus wässerigen Salzlösungen von Babo und mir ausführlicher untersucht. Die Versuche Babo's[1]) konnten zu einer Beantwortung der Frage nicht ausreichend erscheinen, da sie theils nach der nicht zu genauen Resultaten führenden Dalton'schen Methode angestellt, theils auch zu wenig zahlreich waren, um allgemeinere Schlüsse zu gestatten.

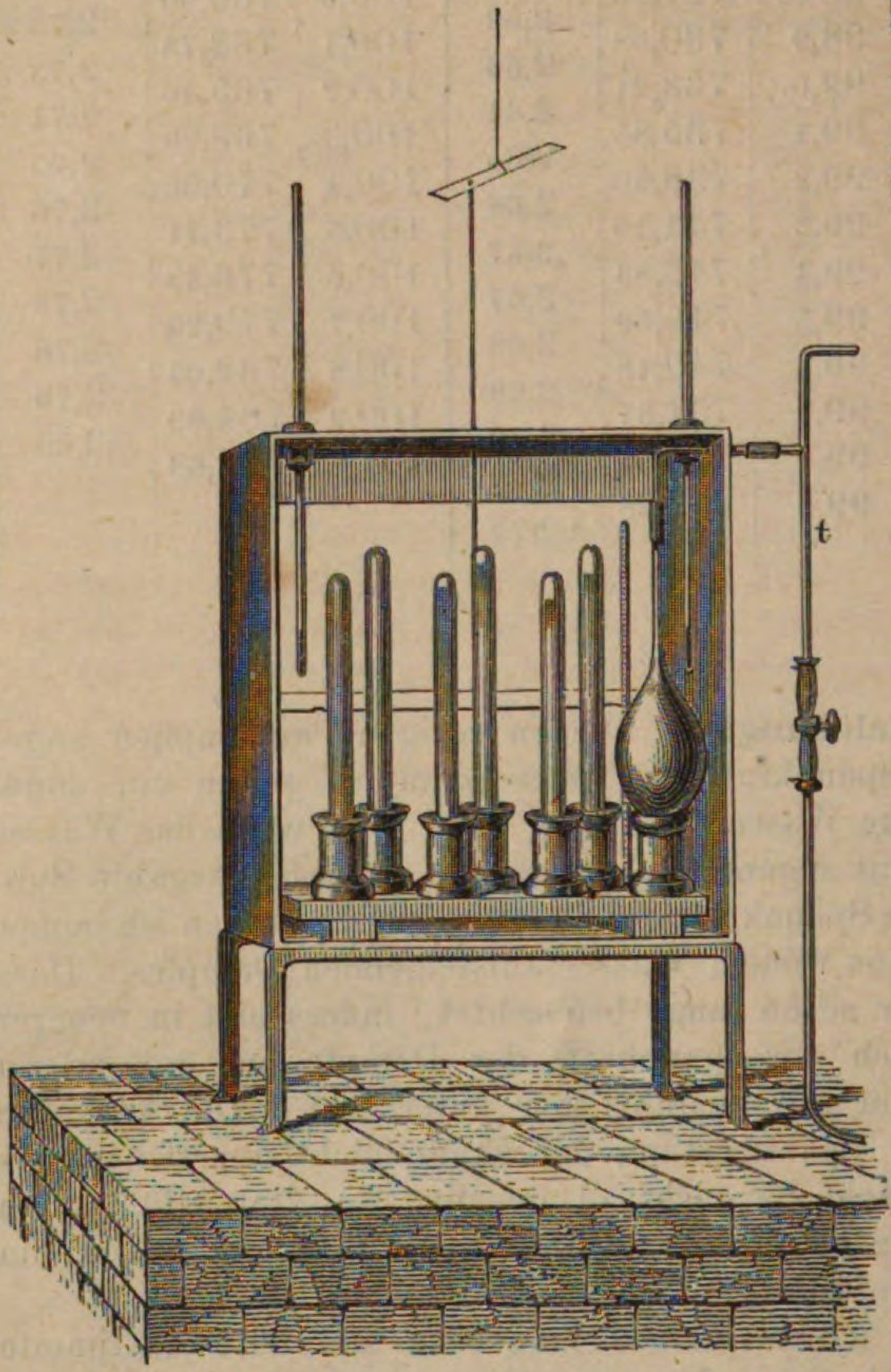
Die Methode, welche ich zu meinen Versuchen anwandte[2]), stimmte im Wesentlichen mit derjenigen von Magnus überein, ich änderte sie nur in soweit ab, dass der Apparat geeignet war zugleich eine Anzahl von Flüssigkeiten auf ihre Spannkraft zu untersuchen. In eine Eisenplatte (Fig. 103) waren 7 Hülsen eingesetzt, welche durch Kanäle im Innern der Platte mit einander communicirten und mit Quecksilber gefüllt waren. Dieselben waren in zwei Reihen so vertheilt, dass die drei der zweiten Reihe den Zwischenräumen der vier in der ersten Reihe entsprachen; die siebente Hülse stand etwas seitwärts. In 6 dieser Hülsen wurden circa 25^{cm} lange und im Lichten $1^{cm},5$ weite, oben zugeschmolzene mit Quecksilber gefüllte und ausgekochte Glasröhren mittels durchbohrter Kautschukpropfen luftdicht eingesetzt, nachdem zuvor eine geringe Quantität der zu untersuchenden

1) *v. Babo*, Ueber die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen. Freiburg 1847 und: Berichte der Freiburger Naturforschenden Gesellschaft Bd. 17 u. 18.

2) *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CIII, CV, CX.

Flüssigkeit in die Röhren gebracht war. In die siebente etwas weiter seitwärts stehende Hülse wurde eine beiderseits offene Glasröhre gesetzt, welche nahe über der Hülse in ein birnförmiges Glasgefäss von solcher Capacität ausgeblasen war, dass es ungefähr das in den 6 Glasröhren enthaltene Quecksilber aufnehmen konnte.

Fig. 103.



Der ganze Apparat wurde dann in ein Wasserbad hinabgelassen, welches aus einem mit Wasser gefüllten parallelepipedischen Kasten von Eisenblech bestand, dessen Vorder- und Rück-Wand zum Theil durch zwei Spiegelglasplatten gebildet wurde. Durch eine Oeffnung in der Seitenwand des Kastens trat das Ende des in der 7. Hülse befindlichen Glasrohres hervor und wurde durch das ┬ förmige Rohr *t* einerseits mit einer Luftpumpe, anderseits mit einem Manometer in Verbindung gesetzt. Wurde nun die Luft in dem Apparate verdünnt, so erhielt man die Spannkraft der Dämpfe der in den 6 Röhren enthaltenen Flüssigkeiten gerade so wie bei der Methode von Magnus, da jede der 6 Röhren mit dem offenen Gefässe communicirte, also mit diesen zusammen ein abgekürztes Heberbarometer bildete. Wenn es nun darauf ankam, die Differenz zwischen den Spannkräften des Dampfes aus reinem Wasser und denen der Dämpfe aus den Salzlösungen zu bestimmen, so wurden in die eine der Röhren Wasser, in die anderen die Salzlösungen gebracht. Die Differenz der Quecksilberstände in den Röhren gab dann sofort den Unterschied in den Spannkräften.

Zur Bestimmung der Temperaturen waren durch den Deckel in das Wasserbad vier corrigirte Thermometer eingesetzt; die Temperatur wurde mittels Gas- oder Weingeistflammen regulirt und durch einen Rührapparat gleichförmig erhalten.

Die über eine grosse Anzahl von gelösten Substanzen ausgedehnten Versuche ergaben nun zunächst, dass stets durch dieselben die Spannkraft

der Dämpfe vermindert wurde und zwar, dass allgemein die Verminderung der Spannkraft der Dämpfe der Menge der aufgelösten Substanz proportional ist. So fand sich z. B., dass 10 Theile Kochsalz in 100 Theilen Wasser gelöst die Spannkraft des Wassers um 0,06, derjenigen des Wassers bei derselben Temperatur verminderten, 20 Theile Salz in 100 Wasser gelöst verminderten dieselbe um 0,12 und 30 Theile um 0,18, derjenigen des Dampfes aus reinem Wasser bei der gleichen Temperatur. Die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser ist bei $51^0,8$ gleich 100^{mm}, diejenige des Dampfes aus einer 10% Lösung 94^{mm}, aus einer 20% 88^{mm} und aus einer 30% 82^{mm}. Gleiches gilt für alle Lösungen, so dass man allgemein setzen kann: ist die Verminderung der Spannkraft bei irgend einer Temperatur, wenn ein Theil Salze in 100 Theile gelöst ist, gleich a, so ist bei derselben Temperatur die Verminderung der Spannkraft, wenn p Theile Salz in 100 Theilen Wasser gelöst sind, gleich $p \,.\, a$. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass für einige mit Krystallwasser verbundene Salze dieses Gesetz der Proportionalität nur dann gilt, wenn man annimmt, dass sie in der Lösung als trockene Salze vorhanden sind, wenn man also den Salzgehalt auf das wasserfreie Salz bezieht, so für Glaubersalz, Kupfervitriol etc. Für andere, so z. B. für Chlorcalcium, Kalihydrat, dagegen muss man annehmen, dass sie als wasserhaltige Salze gelöst sind, den Salzgehalt also gleich dem Gehalte an wasserfreier Substanz plus Krystallwasser setzen[1]). Ganz dieselben Salze, welche ich in der Lösung als wasserfreie oder als wasserhaltige ansehen musste, musste, wie schon früher erwähnt, auch Rüdorff als solche betrachten.

Die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch eine bestimmte Menge Salz ist in verschiedenen Temperaturen verschieden, sie wächst, wenn die Spannkraft selbst grösser wird, sie wächst also mit der Steigerung der Temperatur. Für einige Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, Natronhydrat u. a. wächst die Verminderung in demselben Verhältnisse, als die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser wächst, so dass also die Verminderung in allen Temperaturen derselbe Bruchtheil der Spannkraft des aus reinem Wasser entwickelten Dampfes ist. Ist demnach v die Verminderung der Spannkraft, wenn die Spannkraft gleich S ist, so ist für diese Salze

$$v = a \,.\, S;$$

so z. B. für eine Lösung von Kochsalz, welche 10 Theile Salz auf 100 Wasser enthält

$$v = 0{,}06\, S.$$

Ist $S = 10$, so ist $v = 0{,}6$; ist $S = 100$, $v = 6$; $S = 400$, $v = 24$ u. s. f.

Für andere Salze, wie für Kalisalpeter, nimmt die Verminderung bei steigender Temperatur rascher zu, wie die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser, für diese lässt sich die Verminderung in verschiedenen Temperaturen darstellen durch die Formel

$$v = a \,.\, S + b\, S^2,$$

worin a und b zwei aus den Versuchen zu bestimmende Constanten sind.

---

1) Poggend. Ann. Bd. CX.

Für eine Lösung von salpetersaurem Kali z. B., welche 10 Theile Salz auf 100 Wasser enthält, ist

$$v = 0{,}0196\,S + 0{,}0000108\,S^2.$$

Wieder für andere Salze wächst die Verminderung mit steigender Temperatur weniger rasch als die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser. Für diese lässt sich die Verminderung darstellen durch

$$v = a \,.\, S - b \,.\, S^2;$$

so z. B. für eine Lösung von einfach schwefelsaurem Kali, welche 10 Theile Salz auf 100 Wasser enthält, durch

$$v = 0{,}0383\,S - 0{,}000019\,S^2.$$

Es lässt sich somit kein allgemeines Gesetz darüber aufstellen, wie die Verminderungen der Spannkraft mit steigender Temperatur sich ändern, als das, dass sie mit derselben wachsen.

In den hier mitgetheilten Erfahrungen über die Spannkraft der Dämpfe aus Salzlösungen erkennen wir nun auch sofort den Grund für die Erhöhung des Siedepunktes der Lösungen. Bei einer und derselben Temperatur hat der aus Salzlösungen entbundene und über ihnen lagernde Dampf eine kleinere Spannkraft als der in derselben Temperatur in dem reinen Wasser entwickelte Dampf; sollen die Dämpfe gleiche Spannung haben, dann muss somit die Temperatur der Salzlösungen die höhere sein. Da nun die Siedetemperatur jene ist, bei welcher die Spannung des Dampfes gleich 760^{mm}, so folgt, dass die Siedetemperatur höher sein muss. Zugleich muss aber die Temperatur der Dämpfe, der Rudberg'schen Ansicht entgegen, eine höhere als 100^0 sein. Denn da die Spannkraft der über der Salzlösung lagernden Wasserdämpfe kleiner ist als in reinem Wasser, so folgt, dass über der Salzlösung der Wasserdampf nicht im Maximum seiner Spannkraft ist, oder vielmehr, dass in Folge der Anziehung des Salzes der Dampf schon bei geringerer Spannung das Maximum erreicht. Soll daher dieser Dampf eine grössere Spannkraft erreichen, so muss er wärmer werden, indem Dampf von gegebener Dichtigkeit durch Erwärmen eine höhere Spannkraft erhält. Wie wir sahen, hat Magnus in der That die höhere Temperatur des Dampfes nachgewiesen.

§. 74.

Spannkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten. Der Erste, welcher seine Untersuchungen auch über andere als Wasserdämpfe ausdehnte, war wohl Betancourt[1]). Derselbe bestimmte die Spannkraft der Alkoholdämpfe; eine Vergleichung derselben mit den Wasserdämpfen schien ihm das Gesetz zu liefern, dass die Spannkraft der Alkoholdämpfe in allen Temperaturen $2{,}33\bar{3}$ Mal so gross als die der Wasserdämpfe sei, dass also die Spannkraft dieser beiden Dämpfe in allen Temperaturen in demselben Verhältnisse zu einander stände. Die Unrichtigkeit dieses Gesetzes wurde jedoch schon von Dalton nachgewiesen[2]). Dieser leitete aus seinen über sechs Flüssigkeiten ausgedehnten Versuchen ein anderes Gesetz über die Spann-

---

1) *Betancourt*, Mémoire sur la force expansive de la vapeur Paris 1792.
2) *Dalton*, Gilbert's Ann. Bd. XV.

kraft der Dämpfe aus Flüssigkeiten ab, das nach ihm benannte Dalton'sche Gesetz, welches, wenn es gültig wäre, nur die Kenntniss der Spannkraft der Wasserdämpfe und des Siedepunktes einer Flüssigkeit erfordern würde, um daraus sofort die Spannkraft der Dämpfe dieser Flüssigkeit in allen Temperaturen zu kennen. Es sollte nämlich nach demselben die Spannkraft der Dämpfe aller Flüssigkeiten in gleichen Abständen von ihren betreffenden Siedepunkten dieselbe sein. So z. B. siedet der Alkohol bei $78^0,4$, dort ist also die Spannkraft seines Dampfes gleich 760^{mm}, gleich derjenigen des Wasserdampfes bei 100^0. Nach dem Dalton'schen Gesetze soll nun die Spannkraft des Alkoholdampfes bei $68^0,4$ gleich derjenigen des Wasserdampfes bei 90^0, diejenige bei $58^0,4$ gleich der des Wasserdampfes bei 80^0 sein und so fort sowohl über als unter der Siedetemperatur.

Durch die ausgedehnten Versuche von Ure[1]) wurde jedoch das schon früher angezweifelte Gesetz definitiv widerlegt. Er zeigte, dass sich kein allgemeines Gesetz über die Spannung der Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten aufstellen liess, welches gestattet, aus bekannten Eigenschaften derselben oder aus dem Siedepunkt die Spannkraft der Dämpfe zu bestimmen. Dasselbe haben die ausgedehnten neuern Versuche von Regnault ergeben[2]), welcher eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten untersuchte. Derselbe fand, dass sich zwar für alle von ihm untersuchten Flüssigkeiten die Spannkräfte nach derselben Interpolationsformel

$$\log S = a + b \, . \, \alpha^t + c\gamma^t$$

berechnen liessen, dass aber die Constanten dieser Formel für alle aus den Versuchen berechnet werden mussten, und dass keine Beziehung zwischen den für verschiedene Flüssigkeiten berechneten Constanten erkennbar war. Wir lassen hier eine Anzahl der von Regnault gemessenen Spannkräfte folgen.

Temperatur	Spannkraft der Dämpfe von					
	Alkohol	Aether	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Benzin	Holzgeist
°C.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.
— 20	3,34	67,49	43,48	—	4,94	6,27
— 10	6,58	113,35	81,01	—	13,36	13,47
0	12,83	183,34	131,98	—	26,62	26,82
+ 5	17,73	230,11	164,53	—	35,60	36,89
10	24,30	286,40	203,00	—	46,59	50,13
15	33,02	353,62	248,40	—	60,02	67,11
20	44,48	433,26	301,78	160,47	76,34	88,67
25	59,35	526,93	364,24	199,40	96,09	115,99
30	78,49	636,33	436,97	245,91	119,89	149,99
35	102,87	763,27	521,36	301,13	148,37	192,01
40	133,64	909,59	616,99	366,20	182,27	243,51

1) *Ure*, Philosophical Transactions for 1818.

2) *Regnault*, Comptes Rendus. T. L. Poggend. Ann. Bd. CXI. Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

Temperatur	Spannkraft der Dämpfe von					
	Alkohol	Aether	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Benzin	Holzgeist
°C.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.
45	172,14	1077,22	729,72	442,37	222,37	306,13
50	219,88	1271,12	856,71	530,96	269,51	381,68
55	278,61	1484,59	1000,87	633,36	324,61	472,20
60	350,26	1728,52	1163,73	751,01	388,62	579,93
65	436,99	2002,13	1346,86	885,41	462,57	707,33
70	541,21	2307,81	1551,84	1038,09	547,51	857,10
75	665,52	2647,75	1780,28	1210,62	644,59	1032,14
80	812,76	3024,41	2033,77	1404,57	756,63	1238,47
85	985,97	3440,30	2313,90	1621,52	879,55	1470,92
90	1188,43	3898,05	2622,23	1863,12	1019,96	1741,67
95	1423,52	4400,55	2960,30	2130,90	1177,10	2051,71
100	1694,92	4950,81	3329,54	2426,52	1352,27	2405,15
110	2361,63	6208,37	4167,18	3106,83	1761,29	3259,60
120	3219,68	7702,20	5145,43	3916,17	2256,26	4341,77.

Von der grossen Zahl der noch weiter von Regnault untersuchten Flüssigkeiten geben wir noch in folgender Tabelle die Spannungen des Quecksilberdampfes an, die erkennen lassen, von welcher Temperatur an man bei Druckmessungen die Spannkraft dieses Dampfes in Rechnung ziehen muss.

Temperatur	Spannung des Quecksilberdampfes Mm.	Temperatur	Spannung des Quecksilberdampfes Mm.
0° C.	0,0200	260° C.	96,73
20	0,0372	280	155,17
40	0,0767	300	242,15
60	0,1634	320	368,73
80	0,3528	340	548,35
100	0,7455	360	797,78
120	1,5341	380	1139,65
140	3,0592	400	1587,96
160	5,9002	420	2177,53
180	11,00	440	2933,99
200	19,90	460	3888,14
220	34,70	480	5072,43
240	58,82	500	6520,25

Ausserdem möge in folgender Tabelle der Werth der Constanten der Formel

$$\log S = a + b \cdot \alpha^t + b \beta^t$$

für eine Anzahl von Flüssigkeiten mitgetheilt werden, da wir dieselben

später zu einigen aus der mechanischen Wärmetheorie zu ziehenden Schlüssen benutzen werden. Wir geben diese Werthe in der Anordnung von Zeuner[1]) durch ihre Logarithmen ausgedrückt, welche für Aceton von Zeuner neu berechnet sind.

Constanten der Formel: $\log S = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t$					
Dämpfe von	Werthe von a	Vorzeichen von		Werthe von	
		$b\,.\,\alpha^t$	$c\,\beta^t$	$\log(b\,.\,\alpha t)$	$\log(c\,\beta^t)$
Aether	5,0286298	—	+	0,4414317 — 0,0031223 t	0,6512970 — 4 + 0,0145775 t
Alkohol	5,4562028	—	+	0,6390301 — 0,0029143 t	0,5050675 — 3 — 0,0590515 t
Aceton	5,3085419	—	—	0,5312766 — 0,0026148 t	0,0354778 — 1 — 0,0215592 t
Chloroform	5,2253893	—	—	0,5219943 — 0,0025856 t	0,0888717 — 1 — 0,0131824 t
Chlorkohlenstoff . .	12,0962331	—	—	0,9550683 — 0,0002880 t	0,1934744 — 0,0050220 t
Schwefelkohlenstoff	5,4011662	—	—	0,4918860 — 0,0022372 t	0,2799632 — 1 — 0,0119062 t
Quecksilber	5,6640459	—	+	0,8890208 — 0,0012438 t	0,5820304 — 1 — 0,0089594 t

Die Temperaturen t für die Werthe der Logarithmen sind von dem Nullpunkte der Celsius'schen Skala an gerechnet, während sie in den Formeln von Regnault von andern Punkten aus gerechnet sind, weshalb die Zahlen keineswegs mit den von Regnault für log b, log α etc. gegebenen übereinstimmen. Nur für Quecksilber, für welches Regnault t von demselben Nullpunkte aus rechnet, sind obige Zahlen dieselben, welche Regnault für die Logarithmen der einzelnen Constanten gibt.

Die mitgetheilten Zahlen lassen erkennen, dass im Allgemeinen zwischen den Spannkräften der Dämpfe keine Beziehung besteht ähnlich derjenigen, welche Dalton vermuthete, da z. B. die Spannkraft des Benzindampfes unter 80^0 grösser, darüber aber kleiner ist als diejenige des Alkoholdampfes. Gleiches fand ich für die Spannkraft des buttersauren Aethyls verglichen mit der Spannkraft des Wasserdampfes. Das buttersaure Aethyl siedet bei etwa 114^0, die Spannkraft seines Dampfes ist aber bis gegen 72^0 bedeutend grösser als die des Wasserdampfes.

Wenn so auch das Dalton'sche Gesetz im Allgemeinen nicht gültig ist, so scheint es doch für eine Reihe von Flüssigkeiten annähernd gültig zu sein, nämlich für solche Flüssigkeiten, welche zu einer homologen Reihe gehören. Für solche Flüssigkeiten hat zuerst Kopp darauf aufmerksam gemacht[2]), dass einer bestimmten Differenz in der Zusammensetzung auch eine bestimmte Differenz in den Siedepunkten entspricht. So entspricht in den Säuren der Ameisensäurereihe, welche nach der Formel $C_n\,H_{2n}\,O_2$ zusammengesetzt sind, einer Differenz CH_2 in der Zusammensetzung eine Differenz der Siedepunkte von etwa 19^0. So sind die Siedepunkte von

Ameisensäure $C\,H_2\,O_2$ . . . . 100^0

Essigsäure $C_2\,H_4\,O_2$ . . . . $119^0 = 100 + 19{,}5 - 0^0{,}5$

Propionsäure $C_3\,H_4\,O_2$ . . . . $140^0 = 100 + 2\,.\,19{,}5 + 1^0$

1) *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie p. 253.
2) *Kopp*, Liebig's Annalen. Bd. XCVI.

Buttersäure $C_4 H_8 O_2$ . . . . $162^0 = 100 + 3 . 19{,}5 + 3^0{,}5$
Valeriansäure $C_5 H_{10} O_2$ . . . . $175^0 = 100 + 4 . 19{,}5 - 3^0$
Capronsäure $C_6 H_{12} O_2$ . . . . $198^0 = 100 + 5 . 19{,}5 + 0^0{,}5$
Oenanthylsäure $C_7 H_{14} O_2$ . . . . $219^0 = 100 + 6 . 19{,}5 + 2^0$.

Den gleichen Werth der Siedepunktsdifferenzen für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz findet Kopp auch bei den Alkoholen, Aethern u. s. f. Soll diese Beziehung irgend eine in der Natur begründete Bedeutung haben, so darf sie nicht nur für die Siedetemperaturen unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre gelten, sondern sie muss für jede andere, einem andern Drucke entsprechende Siedetemperatur ebenfalls gültig sein, oder die gleichen Spannungen entsprechenden Temperaturen für die Flüssigkeiten einer homologen Reihe müssen stets die der Zusammensetzungsdifferenz entsprechende constante Temperaturdifferenz haben. Das ist aber nur eine andere Form des Dalton'schen Gesetzes, nach welchem in gleichen Abständen von den Siedepunkten die Spannungen dieselben sein sollen.

Für die oben angeführten Säuren der Ameisensäurereihe hat nun in der That Landolt[1]) durch eine grosse Zahl sorgfältiger Messungen gezeigt, dass für diese bis etwa 30° vom Siedepunkte das Dalton'sche Gesetz annähernd besteht, wie folgende kleine Tabelle zeigt.

Temperatur vom Siedepunkt an	Ameisensäure Siedep. 100°	Essigsäure Siedep. 119°	Propionsäure Siedep. 139,5	Buttersäure Siedep. 161,7	Valeriansäure Siedep. 174,5	Mittel
+ 20°	—	1391	—	1392	1375	1386
+ 10	—	1030	1044	1020	1021	1029
0	760	760	760	760	760	760
— 10	558	550	540	557	561	553
— 20	400	395	389	406	415	401
— 30	280	279	274	296	308	288
— 40	191	197	192	215	227	205
— 50	127	135	133	156	167	145

Die den entsprechenden Temperaturen angehörigen Spannungen stimmen allerdings nicht vollständig überein und schon bei 30° unter dem Siedepunkt sind die Abweichungen beträchtlich grösser, als dass man sie Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte. Indess ist bei allen diesen Flüssigkeiten zu beachten, dass es sehr schwierig ist, sie von constanter, genau der theoretischen entsprechenden Zusammensetzung zu erhalten. Verschiedene mit der grössten Vorsicht hergestellte Präparate derselben Flüssigkeit differiren in ihren Spannungen oft mehr, als die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen vom Mittel abweichen. So fand Regnault[2]) für verschiedene Präparate von Schwefeläther, ja für dieselben Präparate, je nachdem sie lange aufgehoben waren, ganz verschiedene Spannungen, so erhielten Landolt

1) *Landolt*, Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen. Bonn 1868. Liebig's Ann. Supplementband.
2) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

und ich für Essigsäure, Dronke und ich[1]) für Alkohol und Aether zum Theil beträchtlich andere Zahlen wie Regnault. Man wird deshalb aus obigen Zahlen schliesen dürfen, dass für homologe Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunktes das Dalton'sche Gesetz annähernd gültig ist.

§. 75.

Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen. An die Frage nach der Spannkraft der Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten schliesst sich sofort diejenige nach der Spannkraft der Dämpfe aus einem Gemische verschiedener Flüssigkeiten, deren jede Dämpfe aussendet. Man glaubte lange, dass sich in dieser Beziehung die Dämpfe, welche zugleich aus einem Gemische aufsteigen, wie die Gase verhalten, dass sie sich also wie diese mischen und dass die Spannung der gemischten Dämpfe gleich sei der Summe der Spannungen der einzelnen Dämpfe.

Magnus[2]) indess widerlegte diese Annahme, indem er zeigte, dass sie nur für solche Flüssigkeiten gültig wäre, welche wie Wasser und Oel sich nicht mischen, welche also nur ein Gemenge bilden. Für mischbare Flüssigkeiten zeigte er, dass die Spannkraft der Dämpfe aus solchen Gemischen bedeutend kleiner ist, ja dass sie selbst die Spannkraft des Dampfes aus der flüchtigsten der beiden Flüssigkeiten nicht erreiche. So fand er, dass die Spannkraft des in einem Barometer enthaltenen Aetherdampfes sofort kleiner wurde, als er zu dem Aether im Barometer Alkohol treten liess, und dass die Spannkraft des Gemisches derjenigen des Alkohol sich immer mehr näherte, je mehr Alkohol hinzugefügt wurde.

Später hat Regnault[3]) die Frage wieder aufgenommen und die Resultate von Magnus bestätigt und erweitert. Er unterscheidet drei Arten von Gemischen, deren Verhalten ein verschiedenes ist. Die erste Art bilden die Gemenge zweier Flüssigkeiten, welche sich nicht mischen; die Spannkraft der Dämpfe aus solchen ist gleich der Summe der Spannkräfte der einzelnen Dämpfe, wie folgende Tabelle der Spannungen eines Gemenges von Wasser und Schwefelkohlenstoff zeigt.

Temperatur	Spannkraft der Dämpfe des Gemenges	Spannkraft der Dämpfe des Wassers	Spannkraft der Dämpfe des Schwefelkohl.	Summe der Spannkraft des Wass.u.Schw.	Unterschied
°C.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.
8,25	196,81	8,48	189,2	197,7	0,9
12,07	225,93	10,51	216,7	227,2	1,3
18,85	299,52	16,20	285,2	301,4	1,9
26,87	412,28	26,23	388,7	415,0	2,7
14,10	247,43	11,99	236,0	248,0	0,6
22,43	347,17	20,17	328,5	348,7	1,5
38,35	634,60	50,26	584,9	635,2	0,6
31,80	498,74	34,96	464,8	499,8	1,1

1) *Dronke*, Ueber die Spannkraft der Dämpfe aus Flüssigkeitsgemischen. Inauguraldissertation. Marburg 1862 *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CXXIX.
2) *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. XXXVIII.
3) *Regnault*, Comptes Rendus. XXXIX. Poggend. Ann. Bd. XCIII. Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

Man sieht, wie die Spannkraft des Gemengdampfes nur sehr wenig von der Summe der einzelnen Spannkräfte verschieden ist. Gleiches zeigte sich bei den Gemengen von Wasser und Chlorkohlenstoff und bei Wasser und Benzin. Die Spannkräfte des Gemenges fanden sich durchschnittlich nur um 1^{mm} kleiner als die Summe der einzelnen.

Als Gemische der zweiten Art bezeichnet Regnault diejenigen, bei welchen die eine Flüssigkeit sich nur mit einer begrenzten Menge der andern mischt, wie Wasser und Aether. Für diese zeigt er an einem Gemische der beiden letztern Flüssigkeiten, dass die Spannkraft des Dampfes diejenige der flüchtigern Flüssigkeit kaum erreicht

Temperatur	Spannkraft des Gemenges	Wassers	Aethers
15°,56 C.	362,95	13,16	361,4
20°,40	440,32	17,83	440,0
26°,73	562,79	26,09	563,6
33°,08	710,02	27,58	711,6.

Die Gemische der dritten Art sind solche, welche sich in allen Verhältnissen der einzelnen Flüssigkeiten darstellen lassen. Bei diesen zeigt sich die Einwirkung der Mischung auf die Dampfbildung in einem noch viel höhern Grade als bei den beiden ersten Arten der Gemische. Die Spannung der aus ihnen aufsteigenden Dämpfe ist immer kleiner als diejenige der flüchtigern, grösser als die der weniger flüchtigen Flüssigkeit, sie ist verschieden je nach dem Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile, wie das schon aus den Versuchen von Magnus sich ergab. Aus einer grossen Zahl von Versuchen, die ich über die Spannungen von Gemischen aus Alkohol und Wasser, Alkohol und Aether angestellt und aus einigen Versuchen Regnault's[1]) ergab sich[2]), dass bei diesen Gemischen die Spannung des Gemengdampfes zur Summe der Spannungen der Dämpfe der Bestandtheile in einem nahezu constanten Verhältnisse steht. Diese Constanz ist vollständig, sobald die Gewichtsmengen, in welchen die Flüssigkeiten gemischt sind, nahezu gleich sind; bei starkem Ueberwiegen des einen Bestandtheiles kann dieser Quotient mit steigender Temperatur entweder etwas zunehmen oder etwas abnehmen. Es scheint die Spannkraftscurve des Gemisches sich mehr der Spannkraftscurve des überwiegenden Bestandtheiles zu nähern. Folgende kleine Tabelle zeigt den Verlauf bei einigen Alkohol-Wassermischungen.

---

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI.
2) *Wüllner*, Poggend. Ann. Bd. CXXIX.

Temperatur	Dampfspannung des							
	Wassers S_1	Alkohols S_2	Gemisches 1 Wass. 8 Alk. T_1	Gemisches 1 Wass. 1 Alk. T_2	Gemisches 1 Wass. $^1/_2$ Alk. T_3	$\frac{T_1}{S_1+S_2}$	$\frac{T_2}{S_1+S_2}$	$\frac{T_3}{S_1+S_2}$
°C.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.			
11,8	10,32	29,75	28,00	23,90	21,00	0,699	0,597	0,520
20,5	17,93	49,05	46,08	39,26	35,41	0,686	0,587	0,528
30,4	32,27	84,10	79,25	68,76	62,00	0,681	0,591	0,533
40,0	54,90	137,00	130,16	116,75	103,25	0,677	0,599	0,530
50,5	94,31	225,00	216,78	189,86	173,98	0,677	0,595	0,545
60,3	151,25	354,68	342,35	300,75	277,38	0,676	0,594	0,547
70,0	234,12	543,10	526,25	463,55	376,45	0,677	0,595	0,541
80,4	360,49	824,86	800,76	705,67	642,81	0,675	0,595	0,542
81,7	380,63	873,81	849,07	747,73	682,41	0,677	0,596	0,544

Wie man sieht, ist das Verhältniss für das Gemische aus gleichen Gewichtsmengen der beiden Bestandtheile unzweifelhaft constant, während für das erste eine sehr geringe Abnahme, für das letzte eine sehr geringe Zunahme mit steigender Temperatur stattfindet. Dass es ähnlich bei den Schwefeläther-Alkoholgemischen sich verhält, zeigt folgende Tabelle. Die Zahlen sind sämmtlich direkt und gleichzeitig beobachtet mit dem p. 612 beschriebenen Apparate.

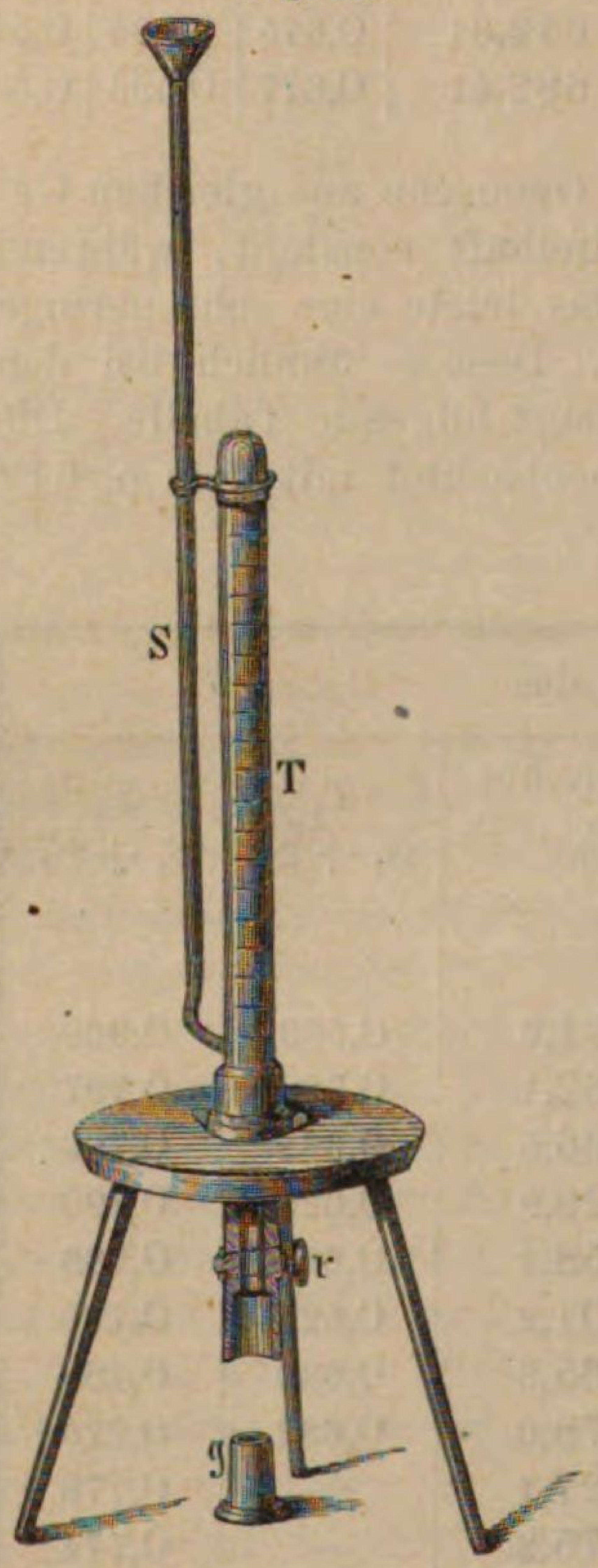
Temperatur	Dampfspannung des					
	Aethers S_1	Alkohols S_2	Gemisches 1 Aether 1 Alk. T_1	Gemisches 1 Aether $^1/_4$ Alk. T_2	$\frac{T_1}{S_1+S_2}$	$\frac{T_2}{S_1+S_2}$
°C.	Mm.	Mm.	Mm.			
7,2	264,7	24,37	183,0	231,6	0,633	0,800
10,3	301,5	28,00	207,0	262,1	0,628	0,797
13,6	340,0	32,60	235,8	296,5	0,632	0,796
16,2	379,2	38,25	261,6	329,9	0,626	0,790
18,6	413,3	44,33	283,8	358,1	0,620	0,783
21,1	465,5	52,40	322,5	401,2	0,623	0,780
23,2	503,2	57,20	353,8	435,3	0,630	0,783
25,5	553,0	66,25	392,7	478,0	0,632	0,776
28,0	604,1	74,90	—	527,1	—	0,776
34,6	767,4	104,20	—	675,3	—	0,774

Auch hier ist für das erste Gemisch das Verhältniss constant, für das zweite nimmt es mit steigender Temperatur etwas ab. Es muss weitern Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, von welchen Umständen, ausser dem Mengenverhältnisse es abhängig ist, wann das Verhältniss wächst, wann es abnimmt.

§. 76.

Spannkraft der Dämpfe in mit Gasen erfüllten Räumen. Bisher haben wir bei der Untersuchung der Spannkraft der Dämpfe stets vorausgesetzt, dass sich die Dämpfe in einem luftleeren Raume, im Vacuum des Barometers entwickelten; es fragt sich daher jetzt noch, ob die Spannung dieselbe ist, wenn die Dämpfe in Räumen erzeugt werden, welche mit Gasen angefüllt sind. Der Erste, welcher diese Frage untersuchte, war Dalton[1]), welcher in einem Apparate, welcher dem von Ure zur Messung der Spannkräfte angewandten ähnlich war, in den geschlossenen Schenkel des Heberbarometers erst Luft brachte, deren Elasticität bestimmte, und dann in den mit Luft gefüllten Raum eine Quantität Flüssigkeit einführte. Eine Messung der Spannung des jetzt in dem Barometer vorhandenen Gemenges von Luft und Dampf führte ihn zu dem Satze, dass die Spannung der Dämpfe in mit Luft erfüllten Räumen derjenigen im Vacuum genau gleich ist, dass die Spannung des Gemenges aus Luft und Dampf einfach gleich ist der Summe der Spannungen der Luft und des Dampfes, jede bei gleicher Temperatur für sich genommen. Ein Gemenge von Gasen und Dämpfen würde sich demnach ebenso verhalten, wie ein Gemenge von Dämpfen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten.

Fig. 104.



Man kann diesen Satz leicht mit Hülfe des von Magnus verbesserten Gay-Lussac'schen Spannungsmessers für mit Gasen gemischte Dämpfe nachweisen[2]). Die Einrichtung desselben ist folgende (Fig. 104). Ein ziemlich weites, calibrirtes und in gleiche Raumtheile getheiltes Rohr *T*, welches oben zugeschmolzen ist, ist nahe an seinem untern offenen Ende an die Röhre *S* angeschmolzen, welche ungefähr 5^{mm} lichten Durchmesser und 45 Cm. Länge hat. Das Rohr *T* ist in einer eisernen, auf ihrer äussern Seite mit einem Schraubengewinde versehenen Hülse eingekittet, mit welcher es auf den Fuss des Apparates aufgeschraubt wird. Die eiserne Hülse setzt sich nach unten in einer, etwas grösser gezeichneten, Röhre fort, welche an einer Stelle einen stählernen Hahn *r* hat. Unterhalb des Hahnes besitzt die Röhre eine konische Erweiterung, in welche ein kleines eisernes, oben offenes Gefäss *g* genau einpasst.

Zu den Versuchen füllt man nun das Rohr *T* ungefähr zur Hälfte mit Quecksilber, schliesst den Hahn *r*, kehrt es um und schraubt es in den

1) *Dalton*, Gilbert's Ann. Bd. XV.
2) *Gay-Lussac* und *Magnus*, Poggend. Ann. Bd. XXVII.

Fuss ein. Man bewirkt dann durch Nachgiessen von etwas Quecksilber in das Rohr *S*, dass das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch steht, dass also die Hälfte des Rohres *T* ungefähr mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre angefüllt ist, und beobachtet den Theilstrich, an welchem das Quecksilber in dem Rohre *T* steht. Darauf wird dann das eiserne Gefäss *g* mit Aether gefüllt, so dass derselbe in Form einer Kuppe über dem Gefässrande hervorsteht, und in die konische Erweiterung der unter dem Rohre *T* befindlichen Hülse eingesetzt. Oeffnet man dann den Hahn *r* und neigt den Apparat ein wenig, so fällt etwas Quecksilber in das Gefäss und statt dessen steigt der Aether in dem Rohre *T* über das Quecksilber auf. Nun wird der Hahn *r* geschlossen. Der Aether in dem Rohre *T* verdampft und man sieht, wie das Quecksilber in demselben hinabgedrückt wird. Durch Nachgiessen von Quecksilber in das enge Rohr *S* bewirkt man dann, dass die Oberfläche des Aethers in dem Rohre *T* jetzt genau an dem Theilstriche steht, an welchem bei dem Beginne des Versuchs das Quecksilber stand, so dass die Luft und der in ihr befindliche Dampf jetzt genau denselben Raum einnehmen, welchen vor dem Einbringen des Aethers die Luft allein einnahm. Der Druck der eingeschlossenen Luft ist dann wieder gleich dem der äusseren Atmosphäre; zu demjenigen der Luft kommt dann aber in dem Rohre *T* noch derjenige des gebildeten Aetherdampfes. Deshalb steht in dem Rohre *S* jetzt auch das Quecksilber höher als in *T*, und die Messung der Höhendifferenz ergibt, dass der Druck des Aetherdampfes gleich demjenigen ist, welchen er zeigen würde, wenn er bei gleicher Temperatur im leeren Raume gebildet wäre.

Indessen ist dieser Apparat zu genauen Messungen nicht geeignet, und der Versuch lässt es deshalb unentschieden, ob nicht doch kleine Unterschiede zwischen der Spannung der Dämpfe in Gasen und im leeren Raume vorhanden sind. Regnault nahm deshalb diese Frage wieder auf[1]), und bestimmte mit dem früher (Fig. 100) beschriebenen Apparat durch genaue Messungen die Spannkraft der Dämpfe, wenn der Ballon *A*, anstatt möglichst luftleer gepumpt zu sein, mit Luft oder mit Gasen gefüllt war. Der Apparat war nur in so weit abgeändert, dass der Ballon *A* mit dem Quecksilbermanometer *mn* (Fig. 101), anstatt mit dem Barometerrohre *h* in Verbindung stand, und dass die Spannung des Gemenges von Gas und Dampf durch die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in den beiden Röhren des Manometers bestimmt wurde. Zunächst wurde nun wieder in den Ballon *A* ein mit Wasser gefülltes zugeschmolzenes Kügelchen gelegt, dann der Ballon mit trockner Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre gefüllt, geschlossen, und dann das Kügelchen durch Erhitzen gesprengt. Durch Nachfüllen von Quecksilber im offenen Schenkel wurde dann in dem mit dem Ballon gemeinschaftlichen Schenkel das Quecksilber immer auf derselben Höhe und so der Raum der abgesperrten Luft immer constant erhalten. Die in dem offenen Schenkel über dem Niveau des Quecksilbers im geschlossenen Schenkel gehobene Quecksilbersäule gab dann, wie bei dem Apparate von Gay-Lussac, die Spannung der in dem Ballon *A* gebildeten Dämpfe.

---

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV. Poggend. Ann. Bd. LXV.

Regnault fand nun bei diesen Versuchen, dass die Spannkraft der Dämpfe in den Gasen stets etwas kleiner war als im luftleeren Raume, wie z. B. folgende aus einer Beobachtungsreihe entnommene Zahlen zeigen, welche er zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in Stickgas anstellte.

Temperatur	Spannung im Stickgas	Spannung im Vacuum	Unterschied	Temperatur	Spannung im Stickgas	Spannung im Vacuum	Unterschied
°C.	Mm.	Mm.	Mm.	°C.	Mm.	Mm.	Mm.
0,00	4,31	4,60	— 0,29	5,27	5,99	6,66	— 0,67
0,00	4,44	4,60	— 0,17	5,27	5,96	6,66	— 0,70
0,00	4,44	4,60	— 0,16	13,12	10,58	11,25	— 0,67
16,49	13,29	13,96	— 0,67	13,16	10,67	11,30	— 0,63
16,50	13,36	13,98	— 0,62	21,46	18,65	19,03	— 0,38
15,71	11,64	13,29	— 0,65	21,46	18,61	19,03	— 0,42
15,75	12,72	13,33	— 0,61	28,92	28,96	29,65	— 0,69
12,87	10,26	11,07	— 0,81	28,90	28,81	29,61	— 0,80
12,89	10,35	11,08	— 0,73	32,50	35,92	36,38	— 0,46
8,56	7,67	8,33	— 0,66	32,53	36,01	36,45	— 0,44
8,59	7,74	8,34	— 0,60				

Wenn hiernach die Unterschiede auch nur sehr klein sind, so spricht die Beständigkeit derselben doch dafür, dass die Spannung des Dampfes im Vacuum etwas grösser ist als in Gasen. Später angestellte Versuche mit Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff[1]) bestätigten dieses Resultat, es zeigten sich um so grössere Unterschiede, je flüchtiger die angewandte Flüssigkeit war, beim Aether bis zu 36^{mm} in einer Temperatur von $29^0,3$.

Regnault glaubt indess nicht, dass diese Versuche das Dalton'sche Gesetz widerlegen, sondern dass der Grund der Verringerung der Spannkraft in der Fähigkeit der Gefässwände liege, Dampf an ihrer Oberfläche zu verdichten, verbunden mit der Verzögerung, welche die Bildung des Dampfes in mit Luft erfüllten Räumen erfährt. Befindet sich in einem Gefässe Flüssigkeit, so entsendet sie Dämpfe, bis die Spannung derjenigen im Maximum gleich ist; allein die Wände verdichten immer eine Quantität dieses Dampfes in Folge der Molekularanziehung, und bewirken so eine Verminderung der Spannkraft. Im leeren Raum wird der fortgenommene Dampf durch die ungehinderte Verdunstung aus der Flüssigkeit sofort wieder ersetzt; im lufterfüllten Raum jedoch nur allmählich, deshalb wird dort die Spannkraft in der That kleiner. Dass sie dauernd kleiner bleibt, hat seinen Grund darin, dass an den Wänden die niedergeschlagene Flüssigkeitsschicht in Folge der Schwere herabrinnt, die Wände also immerfort wieder neue Dämpfe verdichten, sobald die Spannung derselben wieder zugenommen hat.

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI. p. 683 ff. Poggend. Ann. Bd. XCIII.

Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht die von Regnault bei seinen Versuchen mit Aether nachgewiesene Thatsache, dass in mit Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure erfüllten Räumen die Dämpfe nicht im Maximum der Spannkraft sind; eine Compression derselben bewirkt eine Zunahme der Spannung, und selbst wenn der Dampf an den Röhrenwänden beginnt sich niederzuschlagen, nimmt die Spannung noch zu, bis die Wände mit einer dicken Flüssigkeitsschicht bedeckt sind. Dann ist die Spannung der Dämpfe derjenigen im Vacuum fast gleich, aber nur auf kurze Zeit, da die Flüssigkeit immer wieder von den Wänden herabrinnt.

Bei den nicht sehr flüchtigen Substanzen indess, wie beim Wasser, ist der Unterschied immer so klein, dass er vernachlässigt werden darf, so dass man die Spannkraft der Wasserdämpfe in mit Luft erfüllten Räumen derjenigen im leeren Raume gleich setzen darf.

Der Einfluss der Adhäsion des Dampfes an den Wänden auf die Spannkraft des Dampfes zeigt sich bei einigen Dämpfen, nach Versuchen von Herwig[1]) auch dann, wenn die Dämpfe in einem fast luftleeren Raume erzeugt werden. Herwig brachte in später zu beschreibender Weise in einen Dampfraum von variabler Grösse sehr kleine Mengen Flüssigkeit, so dass, so lange der Dampfraum eine gewisse Grösse überschritt, derselbe nicht mehr mit gesättigtem Dampfe erfüllt war. Durch Veränderung der Grösse des von dem Dampfe erfüllten Raumes konnte man dann bewirken, dass derselbe mit Dampf gesättigt war, was man daran erkannte, dass der Dampf das Maximum der Spannkraft zeigte, oder dass sich die Wände des Raumes mit einer Flüssigkeitsschicht in Form eines zarten Hauches bedeckten. Bei einer Anzahl Flüssigkeiten, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nahm beim Auftreten dieses Hauches der Dampf auch sofort das Maximum der Spannung an, bei andern, wie Wasser und Aether, bildete sich ein deutlicher Hauch, noch ehe das Maximum der Spannung erreicht war, welches erst bei weiterer Compression eintrat. So wurden bei Aether unter andern folgende Beobachtungen gemacht.

Temper. 6°,1		Temper. 25°		Temper. 35°	
Vol. d. Dampfes	Spannung	Vol. d. Dampfes	Spannung	Vol. d. Dampfes	Spannung
69,9	234,97	33,45	517,42	23,37	755,38
28,98	240,12	23,89	524,76	8,33	769,73
6,33	242,67	7,63	530,16		

In allen Fällen zeigte sich bei dem grössten Volumen schon ein deutlicher Beschlag. Aehnlich war es beim Wasser; bei diesem liess sich constatiren, dass die Adhäsion mit steigender Temperatur beträchtlich abnahm. So erhielt Herwig bei Wasser unter andern folgende Beobachtungen.

Temper. 40°		Temper. 69°,8		Temper. 95°	
Vol. d. Dampfes	Spannung	Vol. d. Dampfes	Spannung	Vol. d. Dampfes	Spannung
88,76	48,27	83,2	229,35	48,48	629,16
41,03	53,34	48	230,19	28,93	629,59
9,94	54,90	17,4	230,17		

1) *Herwig*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVII. p. 592 ff.

Wie man sieht, ist in den höhern Temperaturen die Zunahme der Spannung nach Bildung des Beschlages nur mehr viel unbedeutender. Es stimmt das mit der schon im ersten Bande mitgetheilten Erfahrung, dass in höhern Temperaturen die Adhäsion der Gase und Dämpfe an festen Körpern beträchtlich kleiner wird.

§. 77.

Wärmeverbrauch beim Verdampfen. Bei der Ueberführung der Flüssigkeiten aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand wird innere und äussere Arbeit geleistet, es muss deshalb ein dieser zu leistenden Arbeit entsprechender Verbrauch von Wärme stattfinden. Abgesehen von der möglichen Verschiedenheit der innern Arbeit, welche bei der Ueberführung der Flüssigkeiten in Dampf bei verschiedenen Temperaturen stattfinden kann, kann jedenfalls die äussere Arbeit bei Herstellung einer gewissen Menge gesättigten Dampfes von bestimmter Temperatur je nach dem Wege der Ueberführung der Flüssigkeit in die Dampfform sehr verschieden sein. So kann man z. B., um die Gewichtseinheit gesättigten Wasserdampfes von der Temperatur 100^0 zu erhalten, entweder so verfahren, dass man die Gewichtseinheit Wasser bei dem constanten Druck der Atmosphäre erhitzt bis zur Temperatur 100^0 und dann unter diesem constanten Drucke sieden lässt; oder man erwärmt zunächst das Wasser bis zur Temperatur 50^0, lässt es bei dieser unter dem dieser Temperatur entsprechenden Drucke sieden, erwärmt den Dampf auf 100^0 und comprimirt dann denselben so weit, bis er gerade gesättigt ist, während man gleichzeitig dafür sorgt, dass die Temperatur des Dampfes constant 100^0 bleibt. In beiden Fällen ist die Gewichtseinheit Wasser von 50^0 in gesättigten Dampf von 100^0 verwandelt worden. Die dabei zu äusserer Arbeit verwandte Wärmemenge ist indess in beiden Fällen verschieden. Um deshalb die Frage beantworten zu können, welche Wärmemenge erforderlich ist, um die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes bei einer gewissen Temperatur zu erzeugen, muss der Weg angegeben werden, auf welchem dieser Dampf erzeugt werden soll.

Der einfachste Weg ist nun der, dass man die Flüssigkeit unter dem der gegebenen Temperatur entsprechenden constanten Drucke sieden lässt. Die in dem Falle zur Ueberführung der Gewichtseinheit Flüssigkeit in Dampf von derselben Temperatur erforderliche Wärmemenge bezeichnete man früher als die latente Wärme des Dampfes, wir wollen sie entsprechend der für die Schmelzwärme gewählten Bezeichnung, nach dem Vorgange von Clausius, Verdampfungswärme nennen. Die Verdampfungswärme umfasst also sowohl die zur innern als die zur äussern Arbeit erforderliche Wärme, wenn bei einer bestimmten Temperatur unter constantem der Maximalspannung des Dampfes für diese Temperatur entsprechendem Drucke die Gewichtseinheit Flüssigkeit in Dampf derselben Temperatur verwandelt wird.

Zur Bestimmung der Verdampfungswärme sind der Natur der Sache nach zwei Wege möglich, entweder man verdampft in einem Calorimeter eine bestimmte Quantität Flüssigkeit und beobachtet die Wärmemenge, welche dabei dem Calorimeter entzogen wird, oder man leitet in ein Calorimeter eine gewisse Quantität gesättigter Dämpfe, lässt dieselben sich dort condensiren und die entstandene Flüssigkeit bis zur Temperatur des Calori-

meters abkühlen. Beide Methoden sind zur Bestimmung der Verdampfungswärmen benutzt worden, vorzugsweise die letztere. Bezeichnen wir bei derselben die Gewichtsmenge der in dem Calorimeter condensirten Dämpfe mit m, die Verdampfungswärme mit λ, die specifische Wärme der gebildeten Flüssigkeit mit c, die Siedetemperatur der Flüssigkeit mit T, die Anfangstemperatur des Calorimeters mit τ, die Endtemperatur mit t und den Wasserwerth des Calorimeters mit M, so ergibt sich die Verdampfungswärme aus der Gleichung

$$m \cdot \lambda + m\,c\,(T - t) = M\,(t - \tau)$$

$$\lambda = \frac{M\,(t - \tau) - m\,c\,(T - t)}{m},$$

wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass von den Dämpfen an das Calorimeter zunächst die Verdampfungswärme und dann jene Wärme abgegeben ist, welche die Flüssigkeit bei ihrer Siedetemperatur mehr enthält als bei der schliesslichen Temperatur des Calorimeters.

Nach dieser Methode sind vorzugsweise jene vielfachen Versuche angestellt, welche es sich zur Aufgabe machten, die Verdampfungswärmen bei der dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre entsprechenden Siedetemperatur zu bestimmen. Nur die ersten Versuche von Black, gleich nach der Entdeckung der Thatsache, dass zum Verdampfen Wärme verbraucht wird, wurden nach einer andern Methode angestellt, die indess mehr dazu geeignet war, die Thatsache des Wärmeverbrauchs zu constatiren, als die Verdampfungswärme zu messen. Es wurde nämlich ein kleines eisernes Gefäss mit Wasser auf einen möglichst gleichmässig brennenden Ofen gestellt, und dann die Zeit beobachtet, in welcher das Wasser des Gefässes auf 100^0 stieg, und jene, in welcher das Wasser verdampfte. Mit der Annahme, dass in gleichen Zeiten aus dem Ofen gleiche Wärmemengen in das Gefäss hinübertraten, lässt sich dann die bei dem Verdampfen des Wassers verbrauchte Wärmemenge berechnen.

Alle übrigen Versuche sind nach der oben erwähnten Methode durchgeführt; sie unterscheiden sich nur durch Modificationen in der Form der Calorimeter und durch mehr oder minder genaues Anbringen der bei den direkten Beobachtungsdaten zu berücksichtigenden Correctionen. Es wird gut sein, zur Beurtheilung der verschiedenen Versuche etwas näher auf dieselben einzugehen.

Zunächst ist es klar, dass bei diesen Versuchen alle jene Correctionen angebracht werden müssen, welche bei der Bestimmung der specifischen Wärme der Gase zu berücksichtigen sind; man muss also berücksichtigen, dass das Calorimeter durch Strahlung Wärme abgibt oder empfängt, je nach der Temperatur der Umgebung, und dass durch Leitung von dem Erwärmungsapparat her demselben Wärme zugeführt wird. Letztere Wärmemenge kann nun, wie Brix nachweist, je nach der Anordnung der Versuche sehr verschieden sein, ja es ist selbst möglich, dass dem Calorimeter dadurch nicht nur keine Wärme zugeführt, sondern ihm noch welche entzogen wird. Es ist nämlich bei diesen Versuchen, bei welchen gesättigte Dämpfe in das Calorimeter geleitet und dort condensirt werden, nothwendig, dass das Zuleitungsrohr der Dämpfe an einer Stelle ein scharfes Knie habe, so dass die Dämpfe auf ihrem Wege vom Gefässe, in welchem

sie erzeugt werden, zum Calorimeter erst aufsteigen und dann sich wieder senken. In der Zuleitungsröhre tritt nämlich, ausser bei besondern nachher zu besprechenden Vorsichtsmaassregeln, stets eine theilweise Condensation der Dämpfe ein. Die dadurch entstandene Flüssigkeit darf nun nicht in das Calorimeter kommen, da sie die Verdampfungswärme nicht an das Calorimeter abgibt, sie muss vielmehr, besonders wenn man das Gewicht der dem Versuche unterworfenen Dämpfe aus dem Gewichtsverluste des Siedegefässes bestimmt, in letzteres zurückfliessen. Je nach der Stelle nun, an welcher sich das Knie befindet, kann das Zuleitungsrohr dem Calorimeter Wärme zuführen oder ihm entziehen. Ist nämlich das Knie im Innern des Calorimeters, oder gerade an der Eintritsstelle der Röhre in dasselbe, so wird auch ein Theil der Wärme, welche durch die in dem aufsteigenden Schenkel sich niederschlagenden Dämpfe frei wird, dem Calorimeter zugeführt, theils unmittelbar, wenn das Knie im Innern, theils durch Leitung, in demselben Falle, und wenn das Knie gerade an der Grenze oder in deren unmittelbarer Nähe ist. Ist dagegen das Knie weiter von dem Calorimeter entfernt, so schlägt sich ausserhalb des Calorimeters ein Theil des Dampfes nieder und gibt seine Wärme an die Röhrenwände ab, welcher nachher als in dem Calorimeter niedergeschlagen betrachtet wird. Von dieser Wärmemenge gelangt aber nur ein Theil durch Leitung der Röhrenwände in das Calorimeter, ein anderer bleibt in der Röhre, ein dritter geht durch Strahlung verloren. An welcher Stelle das Knie am besten angebracht wird, um diese verschiedenen Einflüsse möglichst zu compensiren, das hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Apparate ab, und kann nur durch den Versuch in einem speciellen Falle bestimmt werden.

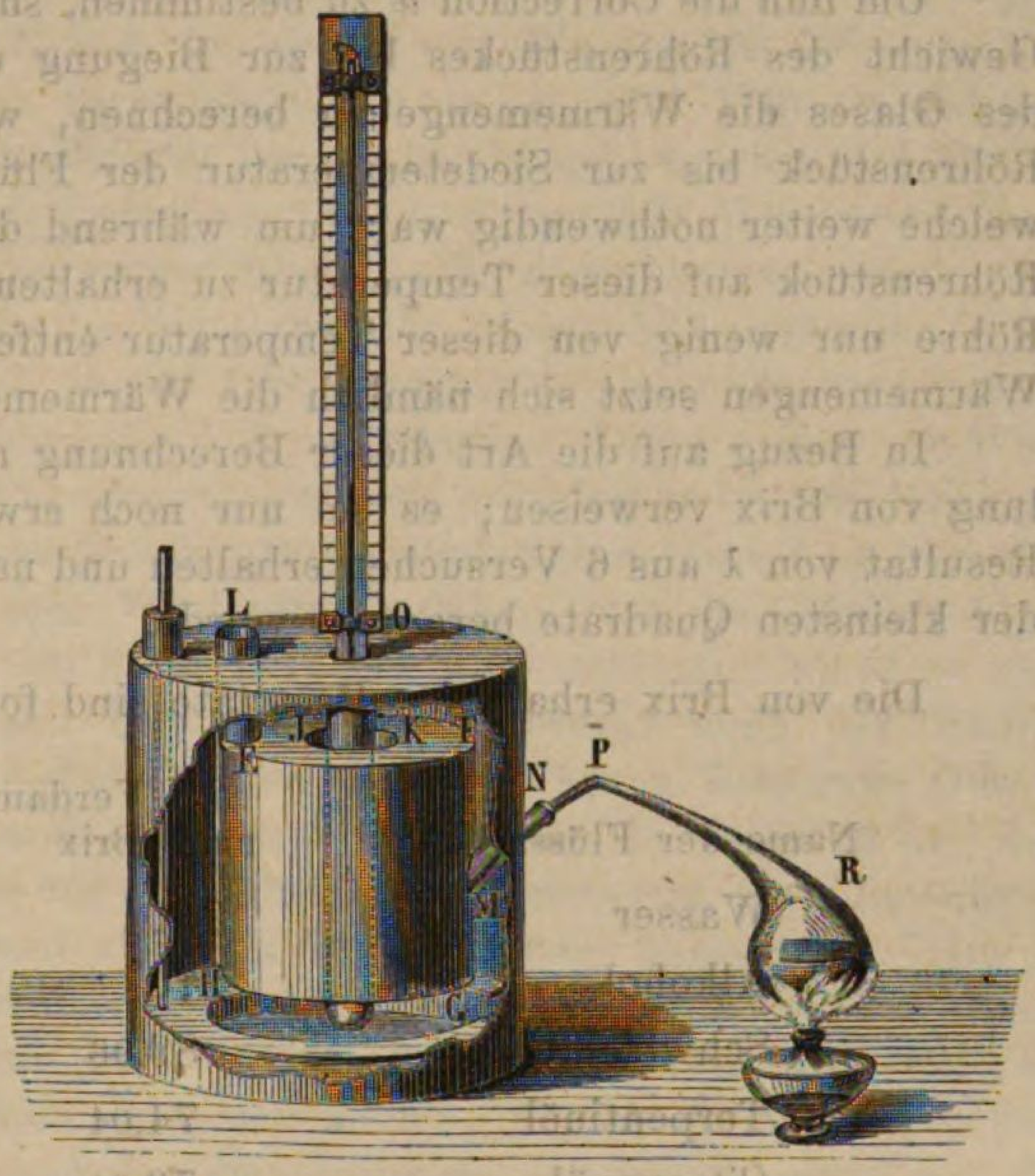
Wie nun Brix[1]) in der Einleitung seiner Arbeit über die Verdampfungswärme einer Anzahl bei der Siedetemperatur unter atmosphärischem Drucke gesättigter Dämpfe nachweist, ist die Unsicherheit in den von frühern Forschern, so namentlich von Watt[2]), Southern[3]), Rumford[4]), Ure[5]) erhaltenen Resultaten einer mangelhaften Berücksichtigung der erwähnten Correctionen zuzuschreiben. Die Versuche von Despretz[6]) sind denjenigen von Brix ganz ähnlich, letztere haben nur den Vorzug, dass durch Rührapparate für gleichmässige Erwärmung des Calorimeters gesorgt wurde. Es wird daher hinreichend sein, die Versuche von Brix genauer zu betrachten. Den von demselben angewandten Apparat zeigt Fig. 105. Als Calorimeter diente ein Cylinder von dünnem Messingblech, welcher eine Basis von ungefähr 10 Centim. Durchmesser besass. In demselben fand sich als Kühlapparat ein ringförmiges Hohlgefäss $EFGHJK$. In dasselbe trat durch die Röhre MN der in der kleinen Retorte R erzeugte Dampf. Der aus dem Calorimeter hervorragende Theil der Röhre N war so stark gearbeitet, dass ein an den umgebogenen Hals der Retorte befestigter Ring darin ein-

1) *Brix*, Poggend. Ann. Bd. LV.
2) *Watt*, Artikel Steam in Robison's mechanical Philosophy, edit. Brewster. T. II.
3) *Southern* und *Crighton* ebendort.
4) *Rumford*, Nicholson Journal. Jahrgang 1812. Gilbert's Ann. Bd. XLV.
5) *Ure*, Philosophical Transactions for t. y. 1818.
6) *Despretz*, Traité de physique und Ann. de chim. et de phys. T. XXIV.

geschlossen werden konnte, und dass allein dadurch die Retorte ohne weitere Unterstützung getragen wurde.

Aus der Kühlvorlage trat ausserdem die Röhre L hervor, welche über den Deckel des Calorimeters hervorreichte, damit das Innere des Kühlapparates mit der freien Luft communicirte, und die Flüssigkeit in der Retorte unter keinem höhern als dem atsmosphärischen Drucke siedete. Das Calorimeter wurde dann mit einer gewogenen Quantität Wasser angefüllt, so dass die Kühlvorlage rings davon umgeben war. Um die Temperatur des Wassers überall gleichmässig zu machen, wurde ein ringförmiger Rührer während der Dauer der Versuche in demselben stetig auf- und abgeführt.

Fig. 105.



Die Temperatur des Wassers wurde durch ein Thermometer mit cylindrischem Gefässe bestimmt, welches durch die Oeffnung O in der Mitte des Deckels so in das Calorimeter eingesenkt war, dass das Gefäss des Thermometers sich gerade in der Mitte der ringförmigen Kühlvorlage befand.

Bei den Versuchen ruhte der Apparat auf drei hölzernen Füsschen, welche ihn in wenig Punkten berührten; gegen die vom Beobachter, sowie von der Retorte ausstrahlende Wärme war er durch mehrere Schirme geschützt. Die Gewichtsmenge des Dampfes, welche dem Versuche unterworfen wurde, bestimmte Brix durch die Gewichtsabnahme der Retorte. Die Temperatur des Calorimeters wurde zuerst beobachtet, wenn die Flüssigkeit in der Retorte anfing zu sieden, die Dämpfe somit anfingen überzudestilliren; und dann von Minute zu Minute die Temperatur des Calorimeters aufgezeichnet, bis nach Beendigung des Einleitens von Dämpfen die Temperatur ihren höchsten Stand erreicht hatte. Das Einleiten des Dampfes wurde durch Fortnahme der Flamme unter der Retorte und dadurch unterbrochen, dass der Hals der Retorte abgekühlt wurde. Der Versuch dauerte jedesmal 2 bis 5 Minuten.

Wie man sieht, fand es Brix zweckmässig, das Knie P in der Zuleitungsröhre ausserhalb des Calorimeters und nahe bei demselben anzubringen; auf diese Weise wurde dem Calorimeter weniger Wärme zugeführt, als es bei der oben aufgestellten Gleichung angenommen wird, der aus der letztern gefundene Werth von λ ist demnach zu klein. Bezeichnen wir den aus der Temperaturerhöhung des Calorimeters mit Berücksichtigung

der von demselben ausgestrahlten Wärme gefundenen Werth der Verdampfungswärme mit λ' und die von dem Dampfe der Röhre abgegebene Wärme mit w, so wird die wahre Verdampfungswärme

$$\lambda = \lambda' + \frac{w}{m}.$$

Um nun die Correction w zu bestimmen, suchte Brix aus dem bekannten Gewicht des Röhrenstückes bis zur Biegung und der specifischen Wärme des Glases die Wärmemenge zu berechnen, welche erfordert wurde, das Röhrenstück bis zur Siedetemperatur der Flüssigkeit zu erwärmen, und welche weiter nothwendig war, um während der Dauer des Versuches das Röhrenstück auf dieser Temperatur zu erhalten, indem die Temperatur der Röhre nur wenig von dieser Temperatur entfernt war. Aus diesen beiden Wärmemengen setzt sich nämlich die Wärmemenge w zusammen.

In Bezug auf die Art dieser Berechnung müssen wir auf die Abhandlung von Brix verweisen; es sei nur noch erwähnt, dass das schliessliche Resultat von λ aus 6 Versuchen erhalten und nach der sogenannten Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde.

Die von Brix erhaltenen Resultate sind folgende:

Name der Flüssigkeiten	Verdampfungswärme nach Brix	nach Despretz
Wasser	550	540
Alkohol	210	206,6
Schwefeläther	89,96	90,7
Terpentinöl	74,04	76,75
Citronenöl	79,81	—.

Die Resultate von Brix und Despretz sind also fast genau dieselben.

Auch Regnault hat nach genau derselben Methode für eine Anzahl Flüssigkeiten die Verdampfungswärme für die Siedetemperatur unter gewöhnlichem Luftdrucke bestimmt[1]). Folgende Tabelle enthält die von Regnault gefundenen Werthe der Verdampfungswärmen.

Amylalkohol	λ = 204,03	Brom	λ = 49,77
Terpentinöl	134,85	Zinnchlorid	45,14
Citronenöl	156,00	Arsenchlorür	67,73
Steinöl	189,81	Phosphorchlorür	65,24
Chloräthyl	95,02	Essigäther	145,69.
Jodäthyl	57,30.		

Die bisher angeführten Untersuchungen über die Verdampfungswärme beschränkten sich darauf, jene der unter dem Drucke der Atmosphäre gesättigten Dämpfe zu bestimmen. Daran schliesst sich die Frage, welche Wärmemenge verbraucht wird, wenn dieselbe Gewichtsmenge der Dämpfe unter anderm als dem Drucke der Atmosphäre erzeugt wird. Mit dieser

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI. p. 911 etc.

Frage haben sich vorzugsweise Watt, Southern und in neuerer Zeit Regnault beschäftigt. Watt[1]) stellte über die Verdampfungswärme des Wassers von andern als unter dem Drucke der Atmosphäre siedenden Dämpfen einen Versuch an, indem er Wasser unter dem Drucke von ungefähr $^1/_3$ Atmosphäre zum Sieden brachte, und die Dämpfe in einem Calorimeter sich condensiren liess. Er fand bei einer Temperatur der Dämpfe von 63° die Verdampfungswärme derselben gleich 559, d. h. um ein Kilogr. Wasser bei 63° in gesättigten Dampf von 63° C. zu verwandeln, bedarf es 559 Wärmeeinheiten, um demnach ein Kilogramm Wasser von 0° in Dampf, welcher bei 63° C. gesättigt ist, zu verwandeln, bedarf es 559 + 63 = 622 Wärmeeinheiten. Bei den früher erwähnten Versuchen über die Verdampfungswärme der bei 100° gesättigten Dämpfe hatte Watt dieselbe gleich 524 gefunden. Um ein Kilogramm Wasser von 0° in bei 100° gesättigten Dampf zu verwandeln, bedarf es hiernach 524 + 100 = 624 Wärmeeinheiten. Diese beiden von Watt gefundenen Zahlen für die Wärmemenge, welche erfordert wird, um 1 Kilogr. Wasser in bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Dampf zu verwandeln, sind sich merklich gleich. Watt schloss daher, dass die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein Kilogr. Wasser in gesättigten Dampf zu verwandeln, immer dieselbe sei, bei welcher Temperatur auch der Dampf gesättigt sei. Dieses unter dem Namen des Watt'schen bekannte Gesetz wird auch häufig so ausgesprochen, dass die Summe der latenten und der fühlbaren Wärme, oder nach der oben gewählten Benennung, dass die Summe der Verdampfungswärme und der fühlbaren Wärme gesättigter Dämpfe constant sei. Dabei ist dann immer angenommen, dass das Wasser bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt und bei dieser dann in gesättigten Dampf verwandelt sei. Diejenige Wärmemenge, welche dabei erforderlich ist, um das Wasser bis zu jener Temperatur zu erwärmen, wird als die fühlbare Wärme des Dampfes bezeichnet.

Nach dem Watt'schen Gesetze würde also die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur stetig abnehmen, und zwar, wenn wir die specifische Wärme des Wassers als constant voraussetzen, für jeden Grad Temperaturerhöhung um eine Wärmeeinheit. Bei 0° würde die Verdampfungswärme des bei 0° gesättigten Dampfes gleich 622, bei 50° gleich 572 und bei 100° gleich 522 sein.

Dem Watt'schen Gesetze wurde bald darauf ein anderes von Southern[2]) gegenübergestellt, welches mehr auf Versuche gegründet war. Nach demselben sollte die Verdampfungswärme der gesättigten Dämpfe bei allen Temperaturen constant und zwar ungefähr gleich 523, gleich dem von Watt für die bei 100° gesättigten Dämpfe gefundenen Werthe sein. Southern bestimmte in Verbindung mit Crighton die Verdampfungswärme der Dämpfe nach der vorhin beschriebenen Methode unter Drucken, welche weit höher waren als jene der Atmosphäre, sie fanden dieselbe gleich

523,3	bei	einer	Dampfspannung	von	1016^{mm}
523,3	„	„	„	„	2032
527,7	„	„	„	„	3048.

1) *Watt* a. a. O.
2) *Southern* a. a. O.

Nach dem Southern'schen Gesetze würde also die sogenannte Gesammtwärme des Dampfes, d. h. jene, welche erfordert wird, um ein Kilogr. Wasser von 0^0 in Dampf zu verwandeln, mit der Temperatur des Dampfes und zwar für jeden Grad um eine Wärmeeinheit zunehmen.

Nach Southern haben sich noch Clement und Desormes mit der Frage beschäftigt[1]). Sie leiteten aus einem grossen Dampfkessel eine bestimmte Gewichtsmenge gesättigten Dampf unter verschiedenen, aber stets höhern Drucken als jenem der Atmosphäre in ein grosses Calorimeter, und fanden, dass die gleiche Menge Dampf bei der Abkühlung auf dieselbe Temperatur stets dieselbe Wärmemenge abgab, welches auch die Temperatur des in das Calorimeter geleiteten Dampfes war. Sie bestätigten also das Watt'sche Gesetz.

Dieses wurde dann auch ziemlich allgemein in der Mechanik der Dampfmaschinen den Rechnungen zu Grunde gelegt, bis Regnault in einer ausgedehnten, mit musterhafter Genauigkeit durchgeführten Untersuchung zunächst für den Wasserdampf die Unrichtigkeit dieses sowohl als des Southern'schen Gesetzes nachwies[2]).

Die von Regnault angewandte Methode unterscheidet sich im Princip durchaus nicht von derjenigen, welche Brix angewandt hat, nur waren die einzelnen Theile der Apparate viel grossartiger ausgeführt und in den Gang der Versuche einige Vervollkommnungen eingeführt, welche den Zweck hatten, die Fehlerquellen möglichst zu vermindern und die störenden Umstände leichter zu berechnen.

Der Dampf wurde in einem grossen Dampfkessel erzeugt, dessen Inneres mit einem grossen Reservoir in Verbindung stand, in welchem die Luft comprimirt oder verdünnt werden konnte, um so unter beliebigem Drucke gesättigten Dampf zu erhalten. Mit demselben Reservoir stand auch das Innere der Kühlvorlagen und eines gleich zu erwähnenden Condensators in Verbindung, so dass bei jedem Versuche der Dampf überall unter demselben Drucke stand. Aus dem Dampfkessel wurde der Dampf durch eine aufsteigende Röhrenleitung in den Vertheilungsapparat *mno* Fig. 106 geleitet, welcher sich mitten zwischen zwei ganz gleich gearbeiteten und gleich grossen Calorimetern befand. Die Röhrenleitung für den Dampf befand sich gleichsam als Axe in einer weitern Röhre, welche stets mit Dampf aus demselben Kessel, also von genau gleicher Temperatur erfüllt war, um so zu verhindern, dass der dem Versuche zu unterwerfende Dampf schon auf dem Wege zum Calorimeter sich abkühle. Der Vertheilungsapparat *mno* bestand aus einem Metallcylinder, in welchem sich eine nicht ganz auf den Boden desselben reichende hohle, unten offene Glocke *o* befand. Diese Glocke war an der Stange *f* befestigt, welche durch eine Stopfbüchse in den Cylinder eintrat, und konnte mit dem Hebel *m'n'* gedreht werden. Die Glocke hatte an der Seite eine runde Oeffnung, welche je nach der Stellung der Glocke das Innere derselben durch die absteigende Röhre *i i'* entweder mit der Kühlvorlage in dem Calorimeter an der rechten Seite oder mit jener in dem andern Calorimeter in Verbindung setzte. Das Ende der Röhren *i i'*

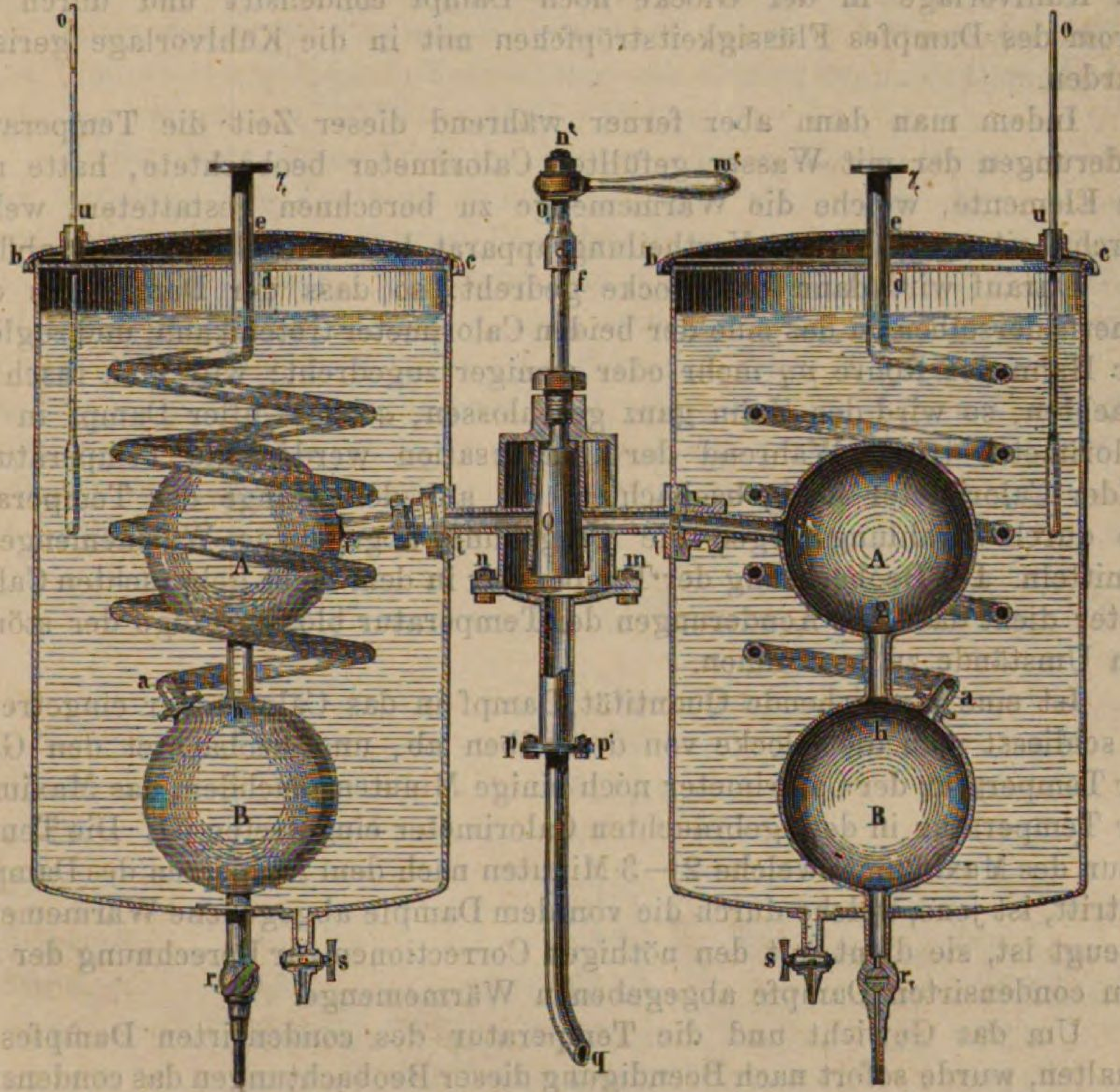
1) *Clement* und *Desormes* in Rélation des expériences etc. par M. Regnault. Mémoires de l'Académie. T. XXI. p. 652.

2) *Regnault*, Rélation des expériences etc. Mém. de l'Acad. T. XXI. p. 638.

schleifte übrigens so fest auf der Wand der Glocke, dass der die Glocke umgebende Raum des Vertheilungscylinders vollkommen von den Kühlvorlagen abgesperrt war.

Aus dem Boden des Vertheilungscylinders führte nun überdies noch das Rohr *pq*, welches den innern Raum desselben mit einem Condensator

Fig. 106.



in Verbindung setzte. Dieses Rohr konnte durch einen Hahn ganz oder theilweise geschlossen werden.

Die Einrichtung der Kühlvorlagen und Calorimeter ist wohl ohne genauere Beschreibung aus der Zeichnung verständlich. Die Kühlvorlagen bestanden aus zwei Kupferkugeln *A* und *B*, welche durch eine Röhre *gh* in Verbindung standen; aus der Kugel *B* stieg ein Schlangenrohr durch das Calorimeter auf, welches mit dem erwähnten Luftreservoir in Verbindung stand, um den Druck im Innern der Kühlvorlage zu regeln; ferner ging aus der untersten Stelle der Kugel *B* ein Rohr nach unten hervor, welches die Calorimeterwand durchsetzte und dazu diente, das condensirte Wasser abzulassen, welches dann gewogen wurde.

Bei den Versuchen trat der im Dampfkessel erzeugte Dampf durch das aufsteigende (in der Zeichnung nicht sichtbare) Rohr in den äussern Raum des Vertheilungscylinders; beim Beginne wurde dann die Glocke *o* so gestellt, dass ihr Inneres mit keiner der beiden Kühlvorlagen in Verbindung stand,

und der Hahn der Röhre pq ganz geöffnet. Der in den Cylinder eintretende Dampf strömte dann vollständig durch pq wieder aus und wurde in dem Condensator vollständig condensirt. Es hatte dies einen doppelten Zweck; zunächst wurde dadurch aus den Röhren alle Luft fortgetrieben und die ganze Röhrenleitung und die Glocke o auf die Temperatur des Dampfes gebracht, und so verhindert, dass später beim Einleiten des Dampfes in die Kühlvorlage in der Glocke noch Dampf condensirt und durch den Strom des Dampfes Flüssigkeitströpfchen mit in die Kühlvorlage gerissen wurden.

Indem man dann aber ferner während dieser Zeit die Temperaturänderungen der mit Wasser gefüllten Calorimeter beobachtete, hatte man die Elemente, welche die Wärmemenge zu berechnen gestatteten, welche durch Leitung von dem Vertheilungsapparat her zum Calorimeter abfloss.

Darauf wird dann die Glocke gedreht, so dass der Dampf aus dem Innern derselben in das eine der beiden Calorimeter treten kann, und zugleich der Hahn der Röhre pq mehr oder weniger zugedreht; will man rasch beobachten, so wird der Hahn ganz geschlossen, so dass aller Dampf in das Calorimeter tritt. Während der Condensation werden die Temperaturen beider Calorimeter stetig beobachtet, um aus dem Gange der Temperatur die durch Strahlung gegen die Umgebung abgegebene Wärmemenge zu ermitteln. Die Beobachtung der Temperatur in dem nicht gebrauchten Calorimeter dient dazu, die Aenderungen der Temperatur blos in Folge der störenden Umstände zu bestimmen.

Ist eine hinreichende Quantität Dampf in das Calorimeter eingetreten, so schliesst man die Glocke von demselben ab, und beobachtet den Gang der Temperatur der Calorimeter noch einige Minuten, nachdem das Maximum der Temperatur in dem gebrauchten Calorimeter eingetreten ist. Die Temperatur des Maximums, welche 2—3 Minuten nach dem Absperren des Dampfes eintritt, ist jene, welche durch die von dem Dampfe abgegebene Wärmemenge erzeugt ist, sie dient mit den nöthigen Correctionen zur Berechnung der von dem condensirten Dampfe abgegebenen Wärmemenge.

Um das Gewicht und die Temperatur des condensirten Dampfes zu erhalten, wurde sofort nach Beendigung dieser Beobachtungen das condensirte Wasser durch Oeffnen des aus der Kühlvorlage nach unten austretenden Rohres abgelassen und mit einem empfindlichen Thermometer dessen Temperatur bestimmt. Um sicher zu sein, dass kein Wasser in der Kühlvorlage zurückgeblieben war, wurde nach einiger Zeit der Hahn nochmals geöffnet und das etwa angesammelte Wasser ebenfalls aufgefangen. Das ausgelaufene Wasser wurde dann gewogen.

War so der Versuch beendigt, so wurde der Dampf in das zweite Calorimeter eingelassen und wieder ganz in der beschriebenen Weise verfahren.

Der Wasserwerth der beiden Calorimeter war auf das genaueste bestimmt, so dass man nach der früher angegebenen Gleichung die Wärmemenge berechnen konnte, welche bei der Condensation von einem Kilogramm Dampf und dessen Abkühlung bis zur Temperatur des Calorimeters frei wurde. Aus der bekannten specifischen Wärme des Wassers erhält man dann die Verdampfungswärme. Auf die Berechnung der Correctionen einzugehen, würde hier wohl zu weit führen und ist mit Rücksicht auf das

§. 48 Entwickelte auch nicht nothwendig. Nur darauf sei aufmerksam gemacht, dass man die jedesmaligen Correctionen durch die an dem nicht zur Condensation benutzten Calorimeter angestellten Beobachtungen erhielt; und dass, da dasselbe genau unter denselben Verhältnissen sich befand, als das zum Versuche benutzte, die durch die störenden Umstände eintretenden Temperaturänderungen auf diese Weise viel genauer erhalten werden konnten, als wenn man zu den Versuchen nur ein Calorimeter benutzt hätte.

Indem das erwähnte Luftreservoir bald mit einer Luftpumpe, bald mit einer Compressionspumpe in Verbindung war, erhielt Regnault Dämpfe, deren Spannung zwischen 170^{mm} und 10355^{mm} lag.

Die Resultate dieser Versuche zeigten, dass weder das Gesetz von Watt, noch dasjenige von Southern richtig sei, dass also weder die sogenannte Gesammtwärme des gesättigten Dampfes, d. h. jene, welche ein Kilogramm Wasser von 0^0 bis auf T^0 erwärmt und dann das Wasser bei T^0 in Dampf von T^0 verwandelt, constant sei, noch auch, dass die Verdampfungswärme für alle Temperaturen dieselbe sei. Folgende kleine Tabelle, welche eine Anzahl von Regnault's Resultaten enthält, zeigt, dass die Verdampfungswärme zwar abnimmt, aber nicht so rasch als nach dem Gesetze von Watt, und dass die Gesammtwärme zwar zunimmt, aber nicht so rasch, als nach dem Gesetze von Southern.

Spannung des Dampfes	Temperatur des Dampfes	Gesammtwärme	Verdampfungswärme
$170{,}91^{mm}$	$63{,}02^0$	625,5	562,5
369,80	81,03	628,8	547,8
760,00	100,00	636,67	536,67
1448,17	119,25	642,3	523,00
2285,26	134,4	649,0	514,6
3042,51	144,3	649,7	505,4
3883,14	153,5	650,1	496,6
4643,15	160,3	653,1	492,8
6127,67	171,6	655,5	483,9
8056,49	183,2	662,4	479,2
10354,84	194,8	666,0	471,2.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen kein einfaches Gesetz, nach welchem die zur Erzeugung gesättigter Dämpfe in verschiedenen Temperaturen erforderliche Wärmemenge sich ändert. Regnault begnügte sich daher, eine empirische Formel aufzustellen, um die Abkängigkeit derselben von der Temperatur darzustellen. Er wählte die Form

$$Q = A + B \,.\, t + C \,.\, t^2 \ldots,$$

worin Q die Gesammtwärme des Dampfes und $A, B, C\,..$ aus den Versuchen zu bestimmende Constanten sind. Aus den beiden Versuchen bei $t = 100$ und $t = 195$ findet er dann

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\, t,$$

$$C\,.. = 0.$$

Dieselbe Gleichung gibt sowohl die zwischen 100 und 195^0 als auch die für niedere Temperaturen gefundenen Werthe von Q mit grosser Genauigkeit wieder.

Die Gesammtwärme des Dampfes ist daher gleich derjenigen, welche ein Kilogramm Dampf bei 0^0 enthält, vermehrt um das Produkt $0{,}305\, t$.

Um die Verdampfungswärme bei der Temperatur T zu erhalten, hat man von der Gesammtwärme Q die Wärmemenge abzuziehen, deren ein Kilogramm Wasser bedarf, um bis t erwärmt zu werden. Dieselbe ist nach §. 54

$$w = t + 0{,}00002\, t^2 + 0{,}0000003\, t^3,$$

und demnach die Verdampfungswärme

$$\lambda = Q - w = 606{,}5 - 0{,}695\, t - 0{,}00002\, t^2 - 0{,}0000003\, t^3.$$

Demnach wird z. B. für

$t =$	0	40	80	100	120	160	200
$\lambda =$	606,5	578,7	550,6	536,5	522,3	493,6	464,3.

Diesen Werthen von λ schliesst sich fast ebenso genau die von Clausius[1]) gegebene Näherungsformel

$$\lambda = 607 - 0{,}708\, t$$

an, wie folgende den oben angeführten entsprechende Werthe von λ zeigen

$\lambda =$	607	578,60	550,36	536,20	522,04	493,72	465,4.

Man wird daher anstatt der complicirteren diese Näherungsformel zur Berechnung der Verdampfungswärme der Wasserdämpfe benutzen können.

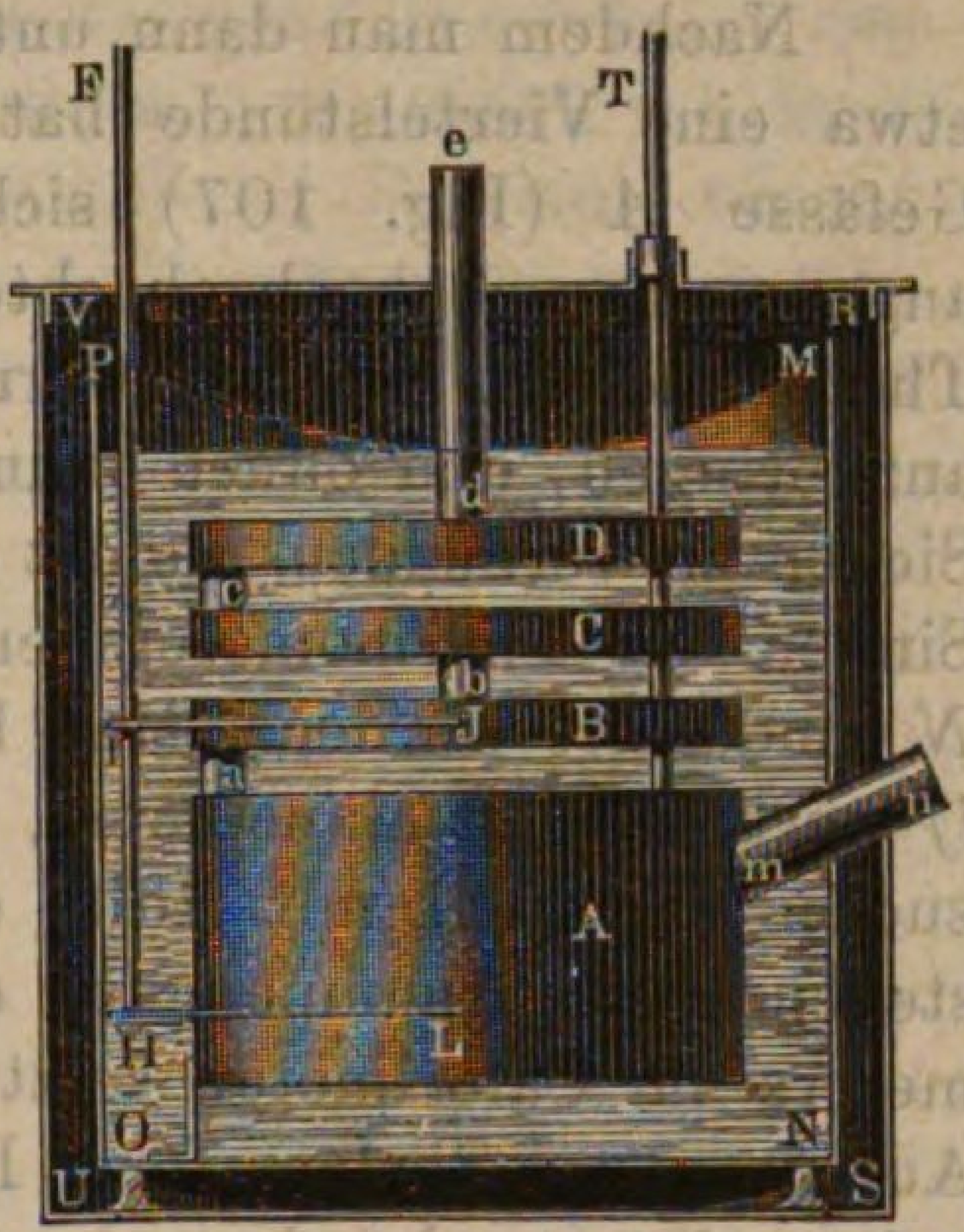
Später hat Regnault[2]) seine Versuche über die Verdampfungswärme noch über einige andere Flüssigkeiten, welche in hinlänglicher Menge und der erforderlichen Reinheit zu beschaffen waren, ausgedehnt, indem er auch für diese die Verdampfungswärme für verschiedene Temperaturen bestimmte. Er wandte bei diesen Versuchen verschiedene Methoden an. Für Temperaturen, welche nicht viel niedriger waren als die Siedetemperaturen und welche höher waren, benutzte er dieselbe Methode, welche er für den Wasserdampf angewandt hatte, nur war der Apparat in etwas kleinern Dimensionen ausgeführt und statt zweier Calorimeter wurde nur ein einziges benutzt. Da im Uebrigen an dem ganzen Apparat kein einziger wesentlich anderer Bestandtheil war, so wird es überflüssig sein, denselben näher zu beschreiben. Auch die ganze Anordnung der Versuche war ganz genau dieselbe wie für den Wasserdampf.

Die andere Methode, welche für einige unter dem gewöhnlichen Drucke in niedriger Temperatur siedende Flüssigkeiten bei kleinen Drucken benutzt wurde, war die zweite der im Anfange dieses Paragraphen als möglich erkannten Methoden, es wurde in einem Calorimeter eine gewisse Quantität Flüssigkeit verdampft, und die Wärmemenge beobachtet, welche das Calorimeter dabei abgab. Die Einrichtung des von Regnault zu diesen Versuchen benutzten Calorimeters zeigt Fig. 107. Das aus feinem Messingblech her-

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. XCVII.
2) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

gestellte Calorimeter enthält ein System cylindrischer Gefässe, ebenfalls aus Messingblech, *A*, *B*, *C*, *D*, welche alle gleichen Durchmesser besitzen. Das untere Gefäss *A* hat eine viel grössere Höhe als die übrigen; an demselben ist seitlich die geneigte Röhre *mn* angesetzt, welche durch die Wand des Calorimeters, an welchem sie festgelöthet ist, hindurchgeht. Die obern flachen Gefässe sind im Innern mit Spiralen versehen, in ähnlicher Weise wie das zur Untersuchung der specifischen Wärme der Gase dienende Calorimeter. Die Verbindung der einzelnen Gefässe mit einander und mit dem untern Gefässe *A* geschieht durch die Röhren *a*, *b*, *c*, während die Röhre *de* die Verbindung des innern Raumes der Gefässe nach aussen herstellt.

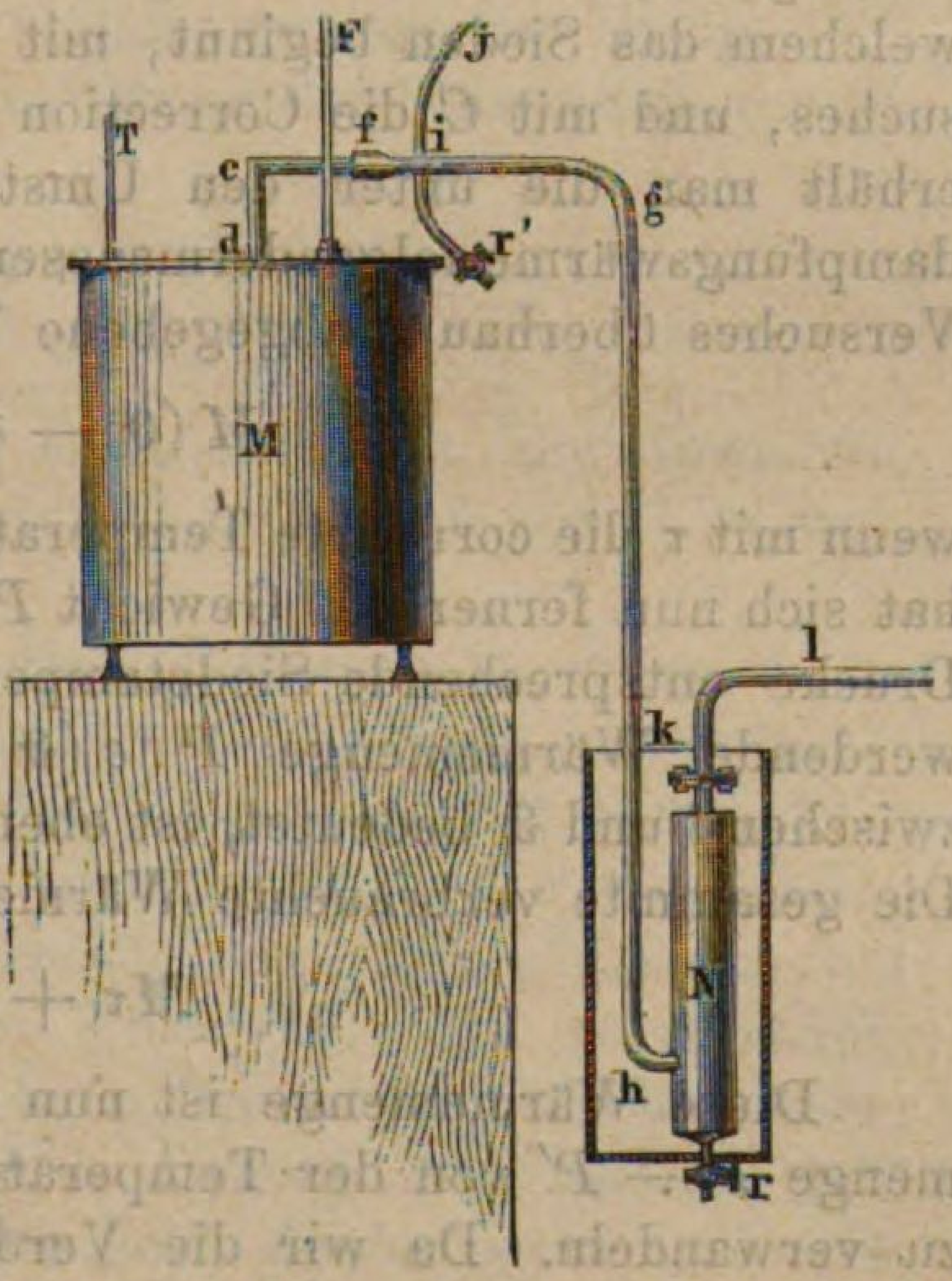
Fig. 107.



Das Calorimeter ist in einen weitern Cylinder *RSUV* gestellt, welcher es vor der direkten Berührung der äussern Luft schützt; der Deckel dieses Cylinders hat drei Oeffnungen, die mittlere zum Durchlassen der Röhre *de*, die an der einen Seite zur Aufnahme des Thermometers *T* und die dritte zum Durchlassen des Stieles *FH* des Rührers.

Die zu verdampfende Flüssigkeit wird durch das Rohr *mn* in das Gefäss *A* gebracht, und das Gewicht derselben durch die Gewichtszunahme des vorher sorgfältig getrockneten Calorimeters bestimmt, nachdem die Röhre *mn* durch einen luftdicht schliessenden Pfropfen verschlossen ist.

Fig. 108.



Die Anordnung der Apparate zur Anstellung der Versuche zeigt Fig. 108. Die obere Röhre *de* des hergerichteten und fest aufgestellten Calorimeters *M* wird durch die gebogene Messingröhre *fgh* luftdicht mit dem Recipienten *N* in Verbindung gebracht, der bei dem Beginn des Versuches mit einer Kältemischung umgeben wird. Das Innere dieses Recipienten steht durch das Rohr *kl* mit einem grossen Reservoir in Verbindung, in welchem man die Luft beliebig verdünnen kann. In dieser Röhrenverbindung ist ein in der Zeichnung nicht sichtbarer Hahn *R* angebracht, der gestattet, nach Belieben den Recipienten *N* mit dem grossen Reservoir in Verbindung zu setzen, oder die Verbindung zu unterbrechen. Das an der Röhre *fg* angelöthete Rohr *ij* führt zu einem Quecksilbermanometer, welches den im Innern des Calorimeters vorhandenen Druck genau zu messen gestattet.

Nachdem der Apparat so weit hergerichtet, bei geschlossenem Hahn *R*

in dem grossen Reservoir die gewünschte Verdünnung mit der Luftpumpe hergestellt ist, füllt man das Calorimeter mit einer bekannten Quantität Wasser, dessen Temperatur beträchtlich höher ist als jene der Umgebung, damit sie am Ende des Versuches nicht beträchtlich unter die letztere sinke.

Nachdem man dann unter steter Bewegung des Rührers den Apparat etwa eine Viertelstunde hat stehen lassen, damit die Flüssigkeit in dem Gefässe *A* (Fig. 107) sicher die Temperatur des Calorimeterwassers angenommen hat, beobachtet man während 10 Minuten den Gang des Thermometers, um die Correctionen wegen des Einflusses der Umgebung anzubringen, und öffnet dann langsam den Hahn *R*, um ein zu stürmisches Sieden zu vermeiden. Sofort beginnt das Sieden, was man an dem raschern Sinken des Thermometers erkennt, wobei die Dämpfe in dem Recipienten *N* condensirt werden. Man beobachtet den Druck der Dämpfe an dem mit *ij* verbundenen Manometer, dessen Stand man während des ganzen Versuches eventuell mit Hülfe der mit dem grossen Reservoir in Verbindung stehenden Luftpumpe ganz constant hält. Die Beobachtung des Thermometers im Calorimeter setzt man dann noch eine Zeit lang bis nach dem Aufhören des Siedens fort. Das Aufhören des Siedens erkennt man an dem sofort eintretenden langsamern Sinken des Thermometers. Man schliesst dann den Hahn, nimmt den Apparat auseinander, und überzeugt sich durch Nachwägen des Calorimeters, ob noch Flüssigkeit im Innern desselben zurückgeblieben ist oder nicht.

Bezeichnen wir nun mit M den Wasserwerth des Calorimeters, mit P das Gewicht der in den Apparat *A* eingefüllten Flüssigkeit, mit P' die etwa nach Schluss des Versuches noch in demselben zurückgebliebene Flüssigkeit, mit ϑ die Temperatur des Calorimeters in dem Momente, in welchem das Sieden beginnt, mit ϑ' die Temperatur am Schlusse des Versuches, und mit C die Correction wegen des Einflusses der Umgebung, so erhält man die unter den Umständen des Versuches erforderliche Verdampfungswärme folgendermaassen. Die von dem Calorimeter während des Versuches überhaupt abgegebene Wärmemenge ist

$$M(\vartheta - \vartheta' + C) = M\tau,$$

wenn mit τ die corrigirte Temperaturänderung bezeichnet wird. Beim Sieden hat sich nun ferner das Gewicht P der Flüssigkeit auf die dem vorhandenen Drucke entsprechende Siedetemperatur t abgekühlt, und die dadurch frei werdende Wärmemenge $P \,.\, c\,(\vartheta - t)$, wenn c die specifische Wärme zwischen t und ϑ bedeutet, ist ebenfalls zum Verdampfen verbraucht worden. Die gesammte verbrauchte Wärmemenge ist somit

$$M\tau + P \,.\, c\,(\vartheta - t).$$

Diese Wärmemenge ist nun erstens dazu verwandt, die Flüssigkeitsmenge $P - P'$ von der Temperatur t in Dampf von derselben Temperatur zu verwandeln. Da wir die Verdampfungswärme mit λ bezeichnet haben, ist diese Wärmemenge $(P - P')\,\lambda$.

Zweitens ist am Schlusse des Versuches die noch vorhandene Flüssigkeit P' wieder von t auf ϑ' erwärmt; ist die specifische Wärme der Flüssigkeit von ϑ' bis t gleich c', so ist diese Wärmemenge gleich $P'\,c'\,(\vartheta' - t)$.

Drittens haben die Dämpfe selbst eine gewisse Wärmemenge aufgenommen. Die Dämpfe bilden sich als gesättigte bei der Temperatur t; indem sie nun durch die Gefässe B, C, D aus dem Calorimeter in den Recipienten N entweichen, in welchem sie durch die Kältemischung condensirt werden, erwärmen sie sich auf die augenblickliche Temperatur des Calorimeters. Weil die Temperatur des Calorimeters stetig sinkt, ist diese Wärmemenge schwierig mit Genauigkeit zu bestimmen. Regnault nimmt deshalb an, dass die Wärmemenge, welche zu dieser Erwärmung gebraucht sei, dieselbe sei, wie wenn alle Dämpfe mit der mittlern Temperatur des Calorimeters $\frac{\vartheta + \vartheta'}{2}$ entwichen wären. Ist die specifische Wärme der Dämpfe, welche er dann ferner als constant voraussetzt, gleich $\varkappa$, so ist diese Wärmemenge $(P - P')\,\varkappa \left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right)$. Wir erhalten somit zur Bestimmung von λ die Gleichung

$$M\tau + Pc(\vartheta - t) = (P - P')\,\lambda + P'c'(\vartheta' - t) + (P - P')\,\varkappa \left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right)$$

oder wenn wir voraussetzen, dass alles verdampft, somit $P' = 0$,

$$M\tau + P\,.\,c\,(\vartheta - t) = P\,.\,\lambda + P\varkappa \left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right)$$

$$\lambda = \frac{M\tau}{P} + c\,(\vartheta - t) - \varkappa \left(\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} - t\right).$$

Addiren wir zu dem so gefundenen Werthe von λ die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit Flüssigkeit von 0^0 bis t zu erwärmen, so erhalten wir die von Regnault sogenannte Gesammtwärme des Dampfes Q. Dieselbe wird, wenn wir jetzt die specifische Wärme der Flüssigkeit von 0^0 bis ϑ^0 mit c bezeichnen,

$$Q = \frac{M\tau}{P} + c\,.\,\vartheta - \varkappa \left(\frac{\vartheta - \vartheta'}{2} - t\right),$$

sie bedeutet also die Wärmemenge, welche erforderlich ist, die Gewichtseinheit Flüssigkeit von 0^0 bei der Temperatur t^0 in Dampf von t^0 zu verwandeln.

Nach der Ansicht von Regnault ist diese Bestimmung indess noch mit einer Unsicherheit behaftet, und zwar in Betreff der Siedetemperatur t. Wir haben ohne weiteres als solche die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem am Manometer des Apparates abgelesenen Drucke eingesetzt; Regnault glaubt, dass das nicht strenge richtig sei, dass vielmehr der Druck des Dampfes unmittelbar über der Flüssigkeit ein beträchtlich höherer sein müsse, damit durch diesen höhern Druck der Dampf in den Recipienten N getrieben werde. Ich kann diese Ansicht nicht theilen, sondern muss sie für irrig halten, da ich gar nicht absehe, warum es hier einer höhern Spannung bedarf, um den Dampf in den mit einer Kältemischung umgebenen Recipienten hinüberströmen zu lassen, ebenso wenig wie bei der ersten Methode der Druck im Calorimeter kleiner sein muss als im Kessel, damit der Dampf aus dem letztern in das erstere überströme. Wir werden deshalb die so bestimmte Wärmemenge λ als die Ver-

dampfungswärme bei der dem am Manometer gemessenen Drucke entsprechenden Siedetemperatur annehmen müssen.

Für die meisten der untersuchten Flüssigkeiten, bei denen die Drucke, für welche die Verdampfungswärmen bestimmt wurden, von etwa 100 bis über 8000 Millimeter variirt wurden, liessen sich die Gasammtwärmen durch Gleichungen von der Form

$$Q = A + Bt + Ct^2,$$

somit die Verdampfungswärmen, die sich hieraus durch Abzug der zur Erwärmung der Flüssigkeiten bis zur Temperatur t erforderlichen Wärmemenge ergeben, durch Gleichungen von ähnlicher Form darstellen. Die Constanten der Gleichungen für die Gesammtwärmen, welche Regnault bestimmt hat, sind folgende.

	A	B	C
Schwefelkohlenstoff	90,0	0,14601	— 0,0004123
Aether	94,0	0,4500	— 0,0005555
Benzin	109,0	0,2443	— 0,0001315
Chloroform	67,0	0,1375	0
Chlorkohlenstoff $C_2\ Cl_8$	52,0	0,1463	— 0,000172
Aceton	140,5	0,3664	— 0,000516.

Die daraus sich ergebenden Werthe der Gleichungen für die Verdampfungswärme

$$\lambda = a + bt + ct^2$$

sind mit Rücksicht auf die §. 54 gegebenen Werthe der specifischen Wärmen:

	a	b	c
Schwefelkohlenstoff	90,00	— 0,08922	— 0,0004938
Aether	94,00	— 0,07901	— 0,0008514
Benzin	109,0	— 0,13550	— 0,0005885
Chloroform	67,0	— 0,09485	— 0,0000507
Chlorkohlenstoff $C_2\ Cl_8$	52,0	— 0,05173	— 0,0002626
Aceton	140,5	— 0,13999	— 0,0009125.

Während für alle diese Flüssigkeiten die Gesammtwärme stetig zunimmt, die Verdampfungswärme abnimmt, zeigt die Verdampfungswärme des Alkohol einen ganz eigenthümlichen Verlauf, so dass es beim Alkohol weder für Q noch für λ gelang, eine der obigen ähnliche Formel zu bilden. Regnault begnügte sich deshalb, für die Werthe der Verdampfungswärme des Alkohols aus seinen Beobachtungen eine Curve zu construiren, und so dieselben für die verschiedenen Temperaturen durch graphische Interpolation zu bestimmen. Die so erhaltenen Werthe von 10^0 zu 10^0 sind folgende.

t	Q	λ
0^0	236,5	236,5
10	244,4	238,8
20	252,0	240,6
30	258,0	240,5
40	262,0	238,3
50	264,0	233,8
60	265,0	227,6
70	265,2	220,6
80	265,2	213,1
90	266,0	206,0
100	267,3	199,1
110	269,6	192,9
120	272,5	186,8
130	276,0	181,0
140	280,5	175,8
150	285,3	170,5.

Wie man sieht, wächst die Verdampfungswärme bis gegen 30^0, nimmt dann erst langsamer, dann rascher, dann wieder langsamer ab. Regnault hält es für möglich, dass dieses eigenthümliche Verhalten der Alkoholdämpfe in vorübergehenden molekularen Aenderungen des unter hohem Drucke siedenden Alkohols seinen Grund habe, bemerkt indess, dass es sehr schwierig sei, den Alkohol vollständig rein zu erhalten, und dass derselbe bei allen Versuchen ähnliche Anomalien gezeigt habe.

Die im Bisherigen experimentell bestimmte Verdampfungswärme ist jene Wärmemenge, welche der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur zugeführt werden muss, um sie unter dem dieser Temperatur entsprechenden Dampfdrucke in gesättigten Dampf derselben Temperatur zu verwandeln, sie umfasst also die zu der dabei stattfindenden innern und äussern Arbeit erforderliche Wärmemenge. Es ist nun nicht schwierig, die zu diesen beiden Arbeitsmengen nöthigen Wärmemengen von einander zu trennen, da wir leicht die äussere Arbeit bestimmen können, welche zu der auf dem angenommenen Wege vor sich gehenden Ueberführung der Flüssigkeit in Dampf geleistet werden muss.

Diese Arbeit besteht nämlich darin, dass der auf der Flüssigkeit lastende äussere Druck in dem Maasse zurückgeschoben wird, in welchem das Volumen des Dampfes grösser ist als dasjenige der Flüssigkeit. Denn die äussere Arbeit ist genau dieselbe, wenn wir uns die Flüssigkeit frei unter dem Drucke p sieden denken, als wenn wir uns dieselbe in einem Würfel sieden denken, dessen eine Seite frei verschiebbar und mit dem Drucke p belastet ist. In dem letztern Falle ist es aber ohne weiteres ersichtlich, dass die verschiebbare Seite und damit der Druck p, wenn wir die Gewichtseinheit Flüssigkeit verdampfen, soweit zurückgeschoben werden muss, wie die Differenz der Volume der Flüssigkeit und des unter dem Drucke p gesättigten Dampfes es verlangt. Bezeichnen wir deshalb das

Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit bei der Temperatur t mit σ, dasjenige der Dämpfe von der Spannung p mit s, so ist die geleistete äussere Arbeit gleich

$$p(s-\sigma)=p\,.\,u,$$

wenn wir die Differenz dieser Volume mit u bezeichnen. Damit wird die zur äussern Arbeit verbrauchte Wärme gleich Apu und die zur innern Arbeit verbrauchte Wärme, welche wir als innere Verdampfungswärme bezeichnen können,

$$\varrho=\lambda-Apu.$$

Diese innere Verdampfungswärme ist lediglich abhängig von der Natur und der Temperatur des erzeugten Dampfes, nicht aber von dem Wege, auf welchem die Ueberführung der Flüssigkeit in Dampf stattgefunden hat. Zur Bestimmung derselben müsste man die Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe bei den verschiedenen Temperaturen kennen.

Würden die gesättigten Dämpfe dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'-schen Gesetze folgen, so würde das Produkt pu, da u nur sehr wenig von dem Volumen des Dampfes sich unterscheidet, gleich dem Produkt aus einer für jeden Dampf bestimmten Constanten und der absoluten Temperatur sein, somit würde man leicht aus der beobachteten Verdampfungswärme die innere Verdampfungswärme ableiten können. Es lässt sich indess leicht aus den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie nachweisen, dass dem nicht so ist, indem uns dieselbe eine bestimmte Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und dem Werthe von u liefert, welche zuerst von Clausius abgeleitet ist[1]).

Denken wir uns nämlich in einem Gefässe von der Temperatur t und unter dem Drucke p eine Mischung von Flüssigkeit und Dampf, und zwar sei die Menge x dampfförmig und die Menge $1-x$ flüssig. Das Volumen v dieser Mischung ist dann

$$v=x\,.\,s+(1-x)\,\sigma=x\,.\,u+\sigma.$$

Führen wir dieser Mischung die Wärmemenge dQ zu, so bleibt Druck und Temperatur constant, und es geht nur die Menge dx in Dampf über. Wir erhalten deshalb zunächst, da wir mit λ die Verdampfungswärme bezeichnen,

$$dQ=\lambda\,.\,dx\,\ldots\,\text{a)}.$$

Dadurch, dass die Menge dx dampfförmig wird, geht das Volumen v in $v+dv$ über, so dass

$$v+dv=(x+dx)\,u+\sigma,$$

somit

$$dv=udx,\ dx=\frac{dv}{u}$$

wird. Setzen wir diesen Werth in die Gleichung a), so wird

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. LXXIX. Abhandlungen etc. Abhdlg. I. p. 58. Man sehe auch *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. p. 272 ff.

$$dQ = \frac{\lambda}{u} \, . \, dv \, . \, . \, . \; \text{b)}.$$

Wir erhalten somit hierin eine Beziehung zwischen der zuzuführenden Wärmemenge und der in Folge dessen eintretenden Aenderung des Volumens. In den allgemeinen Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie haben wir nun aber bereits ganz allgemein die Beziehungen zwischen den durch die zugeführte Wärme stattfindenden Aenderungen von Druck, Temperatur und Volumen kennen gelernt, wir können deshalb diese Gleichungen auch auf diesen Vorgang anwenden. Am bequemsten benutzen wir die aus dem zweiten Hauptsatze sich ergebende Gleichung B) des §. 45

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \left\{ X\, dT + T\, dv \right\},$$

(worin, wie immer in diesen Gleichungen, die Temperatur T von dem absoluten Nullpunkte an gerechnet ist), da diese uns eine Beziehung zwischen der zuzuführenden Wärmemenge und den stattfindenden Aenderungen von Temperatur und Volumen liefert. In unserm Falle bleibt die Temperatur constant, somit ist $dT = 0$, die Gleichung wird deshalb

$$dQ = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \cdot T \, . \, dv \, . \, . \, . \; \text{c)}.$$

Ersetzen wir nun in Gleichung c) dQ durch den dafür in Gleichung b) gefundenen Werth, so wird

$$\frac{\lambda}{u} \cdot dv = \frac{A}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} \cdot T \cdot dv$$

oder indem wir auf beiden Seiten durch dv dividiren und mit u multipliciren

$$\lambda = \frac{A \, . \, T \, . \, u}{\left(\frac{dT}{dp}\right)}$$

oder da

$$\frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)} = \left(\frac{dp}{dT}\right),$$

$$\lambda = A \, . \, T \, . \, u \left(\frac{dp}{dT}\right)^{1)},$$

worin dp die Aenderung der Spannkraft des Dampfes bedeutet, wenn die Temperatur sich um dT ändert. Für diejenigen Dämpfe, für welche wir p als Function von T kennen, können wir diese Werthe berechnen.

Die Gleichung zeigt somit, dass λ und damit auch ϱ nach der Gleichung

1) Der historischen Genauigkeit wegen möge bemerkt werden, dass schon Clapeyron eine ähnliche Gleichung abgeleitet hat, die sich aber von der Clausius'schen wesentlich dadurch unterscheidet, dass anstatt der absoluten Temperatur die Carnot'sche Temperaturfunction (man sehe §. 44 Anmerkung am Schlusse) in derselben vorkommt.

$$\varrho = \lambda - Apu = Au\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)$$

wesentlich von dem Volumen und der Spannnung des gesättigten Dampfes abhängig ist. Die Prüfung und nähere Besprechung dieser Beziehung werden wir im §. 79 bei der Untersuchung der Dampfdichten vornehmen.

§. 78.

Specifische Wärme der Dämpfe. Die Bestimmung der specifischen Wärme der Dämpfe ist mit noch grössern Schwierigkeiten verknüpft als die Bestimmung der specifischen Wärme der Gase, da es im Allgemeinen nicht möglich ist, die Temperatur des Calorimeters, durch welches man die Dämpfe leitet, so hoch zu halten, dass sich die Dämpfe nicht in demselben condensiren. Die Dämpfe muss man jedenfalls als überhitzte in das Calorimeter einleiten, und da man für die meisten Flüssigkeiten die Temperatur des Calorimeters, wenn man überhaupt genaue Beobachtungen machen will, nicht über dem Siedepunkte der Flüssigkeit halten kann, so kühlt sich der Dampf zunächst bis zu seiner Siedetemperatur ab, gibt dann an das Calorimeter seine Verdampfungswärme und schliesslich jene Wärmemenge ab, welche die Flüssigkeit bedarf, um von der Temperatur des Calorimeters bis zur Siedetemperatur erwärmt zu werden. Aus der im Calorimeter abgegebenen Wärmemenge erhält man dann die specifische Wärme des Dampfes, indem man von der erstern die Verdampfungswärme und die zur Erwärmung der Flüssigkeit nothwendige Wärmemenge abzieht. Bedeuten demnach

τ die Anfangstemperatur des Calorimeters,
t die Endtemperatur " "
M den Wasserwerth " "
T die Temperatur der Dämpfe bei dem Eintritt in das Calorimeter,
ϑ die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre,
m das Gewicht der Dämpfe,
c die specifische Wärme derselben,
λ die Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur unter dem Drucke der Atmosphäre und schliesslich
c' die specifische Wärme der Flüssigkeit,

so ergibt sich die specifische Wärme aus der Gleichung

$$m\,c\,(T - \vartheta) + \lambda\,m + m\,c'\,(\vartheta - t) = M\,(t - \tau).$$

Indess würde man auf diese Weise besonders für die Dämpfe solcher Flüssigkeiten, welche bei einigermaassen hohen Temperaturen sieden, keine genauen und zuverlässigen Werthe für die specifische Wärme c erhalten können, da von den drei Wärmemengen, welche die linke Seite obiger Gleichung bilden, jene von den Dämpfen abgegebene die kleinste ist, ja im Allgemeinen nur einen sehr kleinen Bruchtheil der gesammten Wärme bildet. Die unvermeidlichen Beobachtungsfehler können deshalb, wenn auch für die gesammte Wärmeabgabe von sehr kleinem Werth, doch einem beträchtlichen Bruchtheil der von den Dämpfen abgegebenen Wärme gleich

sein, und da dieselben im schliesslichen Resultat sich ganz in dieser aus den Versuchen zu berechnenden Grösse vereinigen, so kann die gefundene specifische Wärme auch bei der grössten Sorgfalt nur sehr unsicher sein.

Man verfährt deshalb viel besser so, dass man zur Bestimmung von c nicht nur einen, sondern zwei Versuche macht. Bei dem ersten Versuche überhitzt man den Dampf nur wenige Grade bis T über den Siedepunkt, und beobachtet in der angegebenen Weise, bei dem zweiten Versuche überhitzt man dann die Dämpfe so weit wie möglich über die Siedetemperatur bis T' und beobachtet unter möglichst denselben Umständen wie bei dem ersten Versuche. Die in dem zweiten Falle abgegebene Wärmemenge ist dann grösser wie in dem ersten Falle, und die beobachtete Differenz in den Wärmemengen ist fast nur jene von Dämpfen zwischen den Temperaturen T' und T abgegebene Wärmemenge. Ist die jetzt in das Calorimeter eingetretene Dampfmenge m' und die Endtemperatur des Calorimeters t', so ist jetzt

$$m' c (T' - \vartheta) + \lambda m' + m' c' (\vartheta - t') = M (t' - \tau)$$

und aus dieser und der obigen Gleichung folgt dann

$$c = \frac{M\left(\frac{t' - \tau}{m'} - \frac{t - \tau}{m}\right) - c' (t' - t)}{T' - T}.$$

Da bei diesen unter gleichen Umständen angestellten Versuchen die Beobachtungsfehler jedenfalls mit grosser Annäherung die gleichen sind, so werden sie die Differenz der gefundenen Wärmen in nicht höherm Grade beeinflussen als die gesammten abgegebenen Wärmemengen, und deshalb wird der so gefundene Werth von c an einer viel geringern Unsicherheit leiden.

Deshalb hat Regnault, dem wir die einzigen vorliegenden Untersuchungen über die specifische Wärme der Dämpfe verdanken[1]), auch stets dieses Verfahren angewandt. Die Anordnung der Versuche war im Uebrigen ganz dieselbe, welche auch zur Untersuchung der specifischen Wärme der Gase gedient hatte, ja es wurden derselbe Erhitzungsapparat und dasselbe Calorimeter angewandt, welche wir p. 438 beschrieben haben. Nur wurde anstatt des Reservoirs für die Gase vor dem Erhitzungsapparat ein kleiner Dampfkessel angebracht, aus welchem durch eine Hahnvorrichtung ganz ähnlich derjenigen, welche bei den Versuchen über die Verdampfungswärme benutzt wurde, der Dampf aus dem Kessel nach Belieben in die Luft oder in den Erhitzungsapparat geleitet werden konnte. In einigen Fällen war ein solcher Vertheilungsapparat auch an dem Ende des Erhitzungsapparates angebracht, so dass man nach Belieben den Dampf, nachdem er das Schlangenrohr des Oelbades *EE* Fig. 79 durchsetzt hatte, in die Luft oder in das Calorimeter gehen lassen konnte. Die Menge m des zu jedem Versuche benutzten Dampfes wurde durch die Gewichtszunahme des Abkühlungsapparates bestimmt, welcher dann nach jedem Versuche durch Hindurchleiten trockner heisser Luft wieder sorgfältig ausgetrocknet wurde.

Dass im Uebrigen die Versuche ganz in derselben Weise durchgeführt

1) *Regnault*, Mémoires de l'Acad. T. XXVI. (Rélation des expériences etc. par M. V. Regnault. T. II).

wurden, wie zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase, um den Einfluss der Wärmeleitung von dem Erhitzungsapparate her und der Strahlung gegen die Umgebung zu ermitteln, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung. Nachfolgende Tabelle enthält die von Regnault so erhaltenen specifischen Wärmen einer ziemlich beträchtlichen Anzahl von Dämpfen nebst den Temperaturgrenzen, innerhalb deren sie bestimmt sind, zusammengestellt mit denen der Flüssigkeiten, und wo sie bekannt sind, auch der festen Körper.

Namen der Dämpfe	Temperaturen		Specifische Wärme		
	T'	T	der Dämpfe	der Flüssigkeiten	der festen
Wasser	231°,1	127,7	0,46881	1,000	0,4750 von — 78° bis 0
„	225,8	137,7	0,4811		0,5040 „ — 20 „ 0
„	210,4	124,3	0,4808		
„	216,0	122,7	0,4796		
Aethyläther	218,3	73,9	0,4767	0,5290 bei 0°	
„	229,7	65,3	0,4826	0,5497 „ 35°	
Aethylalkohol . . .	217,0	101,0	0,4512	0,5475 „ 0°	
„	223,3	114,0	0,4557	0,7694 „ 80°	
Schwefelkohlenstoff	147°	80	0,1534	0,2352 „ 0°	
„	193	80	0,1602	0,2426 „ 45°	
„	193	66	0,1544		
„	229	80	0,1613		
Benzin	217,7	116	0,3754	0,4360	
Terpentinöl	249,0	179,1	0,5061	0,5068 bei 160°	
Methylalkohol . . .	223,3	101,4	0,4580	0,6700	
Cyanäthyl	220,9	113,8	0,4262	0,7369 bei 90°	
Bromäthyl	196,4	77,7	0,1896	0,2160	
Schwefeläthyl . . .	223,1	120,1	0,4008	0,4785	
Essigäther	218,6	114,6	0,4008	0,5902 bei 60°	
Aceton	233,7	129,2	0,4125	0,5540 „ 60°	
Aethylenchlorid . .	221,3	110,9	0,2293	0,3186 „ 60°	
Chloroform	238,4	117,4	0,1566	0,2384 „ 60°	
Brom	228,2	82,9	0,05552	0,1060 von — 7,3 bis + 10	0,0833 von — 77 bis
				0,1129 „ 13 „ 58	— 25
Chlorsilicium . . .	233,8	89,9	0,1322	0,1900	
Phosphorchlorür . .	246,0	111,4	0,1347	0,2092	
Arsenchlorür	267,9	158,8	0,1122	0,1762	
Titanchlorür	271,7	162,0	0,1289	0,1888	
Zinnchlorür	273,3	149,3	0,0939	0,1475	

Die in der Tabelle angegebenen Werthe sind die mittleren specifischen Wärmen der Dämpfe bei dem constanten Drucke von 760^{mm} zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen. In welcher Weise sich diese Werthe mit dem Druck und der Temperatur ändern, lässt sich aus den angegebenen Werthen allgemein nicht erkennen. Aus den wenigen zwischen ziemlich weiten Grenzen variirten Versuchen mit Schwefelkohlenstoffdämpfen scheint indess hervorzugehen, dass die specifischen Wärmen der Dämpfe keineswegs von der Temperatur unabhängig sind, dass sie vielmehr wie bei der Kohlensäure mit steigender Temperatur wachsen. Eine solche Veränderlichkeit der specifischen Wärme weist auf ein mit der steigenden Temperatur eintretendes Wachsen der innern Arbeit hin, ein Umstand, der für die durch gegenseitige

Einwirkung der Moleküle bedingte innere Arbeit nicht gut möglich ist. Denn diese muss um so kleiner werden, je weiter die Dämpfe von ihrem Condensationspunkte entfernt sind, und muss Null werden, wenn die Dämpfe soweit von ihrer Condensation entfernt sind, dass sie sich verhalten wie die Gase. Man wird deshalb bei allen den Dämpfen, bei welchen sich ein Wachsen der specifischen Wärmen mit der Temperatur zeigt, geneigt sein, auf die §. 59 schon erwähnte Hypothese von Horstmann zurück zu kommen, dass bei den Dämpfen eine innere Arbeit im Molekül geleistet wird, welche in einer beginnenden Dissociation ihren Grund hat. Diese innere Arbeit würde dann so lange vorhanden sein, bis eine vollständige Dissociation oder doch eine so weite Vertheilung des Moleküls eingetreten wäre, wie es überhaupt möglich ist.

Da wir nun einerseits keineswegs annehmen können, dass bei den Versuchen von Regnault jene Grenze erreicht ist, bei welcher die zwischen den Molekülen zu leistende innere Arbeit gleich Null oder wenigstens verschwindend klein ist, und andrerseits über die etwaige Dissocationsarbeit nichts wissen, können wir auch die aus den hier gefundenen Werthen sich ergebenden specifischen Wärmen bei constantem Volumen nicht als die wahren Wärmecapacitäten der betreffenden Substanzen bezeichnen.

Deshalb sind auch die Resultate der vorliegenden Versuche noch nicht ausreichend, die verschiedenen die Erwärmung der Dämpfe betreffenden Fragen zu beantworten, sie sind im Besondern nicht zu einer Prüfung des Clausius'schen Satzes von den wahren Wärmecapacitäten ausreichend, weshalb wir es auch unterlassen, die beobachteten specifischen Wärmen mit den nach der mechanischen Wärmetheorie berechneten zusammenzustellen, wie wie wir es bei den Gasen gethan haben. Nur möge in Bezug darauf bemerkt werden, dass die nach dem Clausius'schen Satze berechneten Werthe der specifischen Wärmen fast stets grösser sind als die beobachteten[1]).

Ein Vergleich der specifischen Wärmen der Dämpfe mit denen der Flüssigkeiten zeigt, dass die erstern stets und zwar meist beträchtlich kleiner sind, wie das nach den früheren Sätzen auch erwartet werden muss, da die innere Arbeit für Temperaturänderungen bei den Flüssigkeiten eine beträchtlich grössere ist als bei den Dämpfen. Bei Brom ist die specifische Wärme des Dampfes auch beträchtlich kleiner als die der festen Substanz, bei Wasser dagegen ist der Unterschied nur unbedeutend, ein Umstand, der das merkwürdige Resultat in sich schliessen würde, dass die innere Arbeit bei dem schon beträchtlich überhitzten Wasserdampf nicht viel kleiner sei als bei dem Eise. Auch das führt wieder auf die Hypothese von Horstmann, dass bei den Dämpfen eine innere Arbeit im Molekül zu leisten ist.

Bei den Dämpfen können wir ausser der specifischen Wärme bei constantem Drucke und bei constantem Volumen noch eine specifische Wärme ganz besonderer Art unterscheiden, welche Clausius zuerst untersucht und als die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe bezeichnet hat[2]). Es ist das jene Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit gesättigten Dampfes zuführen muss, um ihn um 1^0 zu erwärmen, wenn man gleichzeitig den

---

1) Man sehe die Zusammenstellung von *Clausius*: Liebig's Ann. Bd. CXVIII.

2) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. LXXIX. Abhandlungen etc. Abhandl. I, p. 36.

Dampf derartig comprimirt, dass er stets im Maximum der Spannkraft bleibt, also stets gesättigt ist. Eine Untersuchung dieser specifischen Wärme ist auch deshalb interessant, weil sie auf das deutlichste zu erkennen gibt, dass die zur Erzeugung der Gewichtseinheit gesättigten Dampfes erforderliche Wärmemenge ganz verschieden ist, je nach dem Wege, auf welchem wir den Dampf erzeugen.

Zur Bestimmung dieser specifischen Wärme denken wir uns wieder die Gewichtseinheit einer Mischung Dampf und Flüssigkeit, von derselben sei x dampfförmig. Das Volumen dieser Mischung ist dann, wenn wir dieselbe Bezeichnung wie im vorigen Paragraphen anwenden,

$$v = xu + \sigma,$$

worin also u die Differenz der Volumina der Gewichtseinheit Dampf und Flüssigkeit und σ das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit ist.

Dieser Mischung denken wir die Wärmemenge dQ zugeführt, so dass durch dieselbe die Temperatur um dt steigt. Da der Dampf mit der Flüssigkeit in Berührung ist, so bleibt derselbe gesättigt, es wird also die Gewichtsmenge dx verdampfen. Die Wärmemenge dQ ist dann dazu verwandt, erstens die vorhandene Flüssigkeit um dt zu erwärmen. Ist die specifische Wärme der Flüssigkeit gleich c, so ist die dazu verbrauchte Wärmemenge $c\,(1 - x)\,dt$. Sie hat zweitens die Gewichtsmenge x des vorhandenen Dampfes, der durch den neu entwickelten Dampf in jedem Momente so comprimirt wurde, dass er stets gesättigt war, von der Temperatur t auf $t + dt$ zu bringen. Nennen wir deshalb die specifische Wärme des gesättigten Dampfes nach der vorhin gegebenen Definition h, so ist die dazu gebrauchte Wärmemenge $h \,.\, x \,.\, dt$. Schliesslich ist ein Theil der Wärme dazu benutzt, die zur Verdampfung der Flüssigkeitsmenge dx nöthige innere und äussere Arbeit zu leisten. Diese Wärmemenge ist $\lambda \,.\, dx$. Somit erhalten wir

$$dQ = c\,(1 - x)\,dt + h\,x\,dt + \lambda\,dx$$

$$dQ = c\,dt + (h - c)\,x\,dt + \lambda\,dx \;\ldots\ldots\; \text{(a)},$$

eine Gleichung, aus der wir h bestimmen müssen. Wir können dahin auf verschiedenen Wegen gelangen; am einfachsten, wenn wir den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anwenden, dass der Ausdruck

$$\frac{dQ}{T}$$

ein vollständiges Differential ist. Daraus folgt, dass

$$\frac{dQ}{T} = \frac{(c + (h - c)\,x)}{T}\,dt + \frac{\lambda}{T} \,.\, dx \;\ldots\ldots\; \text{(b)}$$

ein vollständiges Differential einer Function der beiden in unserer Gleichung vorhandenen Variabeln x und t ist, durch welche alle übrigen in der Gleichung vorkommenden Grössen bedingt sind. Bezeichnen wir dieses Differential mit df, setzen also

$$\frac{dQ}{T} = df,$$

so folgt, da f eine Function von t und x ist, wie wir schon §. 43 sahen,

$$df = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{\partial f}{\partial x} dx,$$

das heisst die Zunahme der Function f, wenn sich t und x ändern, ist gleich der Summe der Aenderungen, welche f erfährt, wenn sich einmal t allein und wenn sich dann x allein ändert. In der Gleichung (b) sind nun die Aenderungen der Function f, welche durch Aenderung der Temperatur t und der Dampfmenge x entstehen, einzeln angegeben, es folgt somit, dass

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt = \frac{c + (h - c)\, x}{T} dt$$

und ebenso dass

$$\frac{\partial f}{\partial x} dx = \frac{\lambda}{T} dx$$

oder dass

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{c + (h - c)\, x}{T}; \quad \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\lambda}{T}.$$

Wie wir weiter im §. 43 sahen, folgt nun daraus, dass df ein vollständiges Differential von t und x ist, dass

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)}{\partial x} = \frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\partial t}.$$

Nach der schon häufig angewandten Methode erhalten wir dann zunächst, da c und h nur von t, nicht aber von x abhängig, für

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)}{\partial x} = \frac{h - c}{T} \quad \ldots \text{(c)}$$

und weiter, da sowohl λ als T von t abhängig sind,

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\partial t} = \frac{T \frac{d\lambda}{dt} - \lambda}{T^2} \quad \ldots \text{(d)}$$

und somit durch Gleichsetzung der in (c) und (d) erhaltenen Ausdrücke

$$\frac{h - c}{T} = \frac{T \frac{d\lambda}{dt} - \lambda}{T^2}$$

oder

$$h = c + \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda}{T},$$

ein Ausdruck, der uns den Werth von h zu berechnen gestattet, wenn wir die specifische Wärme der Flüssigkeit und die Verdampfungswärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kennen.

Für eine Anzahl von Flüssigkeiten und Dämpfen sind aus den Versuchen von Regnault diese Grössen bekannt; für Wasser erhalten wir zunächst, da

$$c\,t + \lambda = Q,$$

wenn wir mit Q wie im vorigen Paragraphen auch jetzt die von Regnault so genannte Gesammtwärme des Dampfes bezeichnen,

$$c + \frac{d\lambda}{dt} = \frac{dQ}{dt},$$

wobei wir allerdings von der Veränderlichkeit von c mit der Temperatur absehen. Da nun

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\,t,$$

so wird

$$c + \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}305.$$

Ferner ist

$$\lambda = 607 - 0{,}708\,t = 607 - 0{,}708\,(T - 273) = 800{,}224 - 0{,}708\,T.$$

Damit wird

$$h = 1{,}013 - \frac{800{,}224}{T}.$$

Es ergibt sich somit das interessante Resultat, dass die specifische Wärme der gesättigten Wasserdämpfe negativ ist, bis T nahe gleich 800, also die Temperatur nach der Centesimalskala über 500° geworden ist[1]). Das heisst, comprimiren wir in einem für Wärme undurchdringlichen Gefässe bei Temperaturen unter 500° gesättigten Wasserdampf, so steigt seine Temperatur derartig, dass der Dampf überhitzt wird; soll bei der Compression der Dampf gesättigt bleiben, so muss ihm eine gewisse Wärmemenge entzogen werden, und zwar muss der Gewichtseinheit gesättigten Wasserdampfs, wenn wir ihn bei der Temperatur t auf den Druck comprimiren wollen, der dem gesättigten Dampfe von der Temperatur $t^0 + 1^0$ entspricht, die durch obige Gleichung gegebene Wärmemenge h entzogen werden. Vermindern wir dagegen den Druck, unter dem der Dampf steht, so dass er sich ausdehnt, so wird trotz der Abnahme des Druckes so viel Wärme verbraucht, dass ein Theil des Dampfes nicht mehr die Dampfform behalten kann, sondern die flüssige Form annimmt. Soll der Dampf ohne sich niederzuschlagen im Maximum der Spannkraft bleiben, so muss der Gewichtseinheit die aus obiger Gleichung für h sich ergebende Wärmemenge zugeführt werden, wenn die Ausdehnung eine solche geworden ist, dass die Spannung des Dampfes von dem der Temperatur t^0 entsprechenden Werthe auf den der Temperatur $t^0 - 1^0$ entsprechenden herabgeht.

Aus der oben aufgestellten Gleichung ergeben sich als Werthe von h für den Wasserdampf bei den Temperaturen $t = T - 273$

$t =$	0°	50°	100°	150°	200°	300°	500°
$h =$	− 1,916	− 1,465	− 1,133	− 0,879	− 0,678	− 0,383	− 0,022

und in noch höheren Temperaturen wird h positiv, dann tritt also eine Umkehr des Verhaltens der Dämpfe ein, durch Compression tritt eine theilweise Condensation, durch Ausdehnung eine Ueberhitzung ein.

Aehnliches gilt von den Dämpfen anderer Flüssigkeiten; unter Benutzung der von Regnault gegebenen Zahlen für die specifischen Wärmen und die Verdampfungswärmen, findet Cazin[2]), dass

1) *Clausius*, Poggend. Ann. Bd. LXXIX. Abhandlungen etc. Abhdlng. I, p. 73 ff. *Rankine*, Transactions of Edinburgh Royal Soc. Vol. XX.

2) *Cazin*, Annales de chim. et de phys. IV. Sér. T. XIV. Dupré C. R. T. LVI. p. 960.

für Chloroform	$h < o$	bis $t = 123{,}48$	darüber	$h > o$
„ Benzin	$h < o$	„ $t = 100^0$	„	$h > o$
„ Chlorkohlenstoff C_2Cl_8	$h < o$	„ $t = 128{,}9$	„	$h > o$
„ Aceton	$h < o$	„ $t = 201{,}8$	„	$h > o$
„ Alkohol	$h < o$	„ $t =$ etwa 135^0	„	$h > o$
„ Aether	$h < o$	„ $t = -113^0$	„	$h > o$

„ Schwefelkohlenstoff ist h in allen Temperaturen negativ.

Diese aus der Theorie gezogene Folgerung über die Werthe von h hat zunächst Hirn[1]) und später Cazin[2]) in einer ausführlichen Untersuchung geprüft und bestätigt. Wie wir oben sahen muss, so lange $h < o$, eine Compression des Dampfes Ueberhitzung, dagegen eine Ausdehnung theilweise Condensation zur Folge haben, dagegen muss, wenn $h > o$, das Verhalten das umgekehrte sein. Wasserdampf muss deshalb in allen Temperaturen unter 500^0 bei der Ausdehnung, Aether in allen Temperaturen über -113^0 bei der Compression sich zum Theil niederschlagen, Chloroform muss unter 123^0, Benzin unter 100^0 sich verhalten wie Wasser, in höhern Temperaturen wie Aether. Das haben die Versuche von Cazin auch deutlich ergeben.

Bei diesen Versuchen wurde ein in einem Oelbade liegender Kupfercylinder, der durch das Oelbad auf beliebiger aber constanter Temperatur gehalten werden konnte, entweder durch Einfliessenlassen einer geringen Quantität Flüssigkeit oder durch Einführen von trocknem Dampf, mit für die Temperatur des Oelbades gesättigtem Dampf angefüllt. Der innere Raum des Kupfercylinders konnte durch Oeffnen eines Hahnes mit einem auf einer niedrigern Temperatur gehaltenen Raum in Verbindung gesetzt werden, in welchen sich dann beim Oeffnen des Hahnes die Dämpfe ausdehnten, oder bei einer andern Versuchsreihe stand der Kupfercylinder mit einem zweiten, ebenfalls in dem Oelbade befindlichen Cylinder in Verbindung, in welchem mit sehr rascher Bewegung ein Kolben hin und her bewegt werden konnte. Eine Bewegung des Kolben in dem einen Sinne bewirkte Ausdehnung, in dem entgegengesetzten Sinne Compression der in dem Kupfercylinder befindlichen Dämpfe.

Um das Verhalten der Dämpfe im Innern des Cylinders beobachten zu können, waren an denselben Röhren angesetzt, deren Axen Verlängerungen der Cylinderaxe waren, und welche mit planparallelen Spiegelglasplatten, welche sich noch im Innern des Oelbades befanden, geschlossen waren; die Röhren ragten übrigens, um die Durchsichtigkeit des Apparates nicht zu mindern, aus dem Oelbade hervor. Mit Hülfe eines Spiegels wurde dann das zerstreute Tageslicht durch die eine Röhre parallel der Cylinderaxe durch den Apparat geschickt, so dass der durch die andere Röhre hindurchsehende Beobachter dasselbe sehen konnte. So lange dann der Dampf gesättigt oder überhitzt ist, bleibt die Durchsicht klar, tritt aber in Folge der Ausdehnung oder Compression eine theilweise Condensation ein, so entwickeln sich in dem Kupfercylinder Nebel, welche die Durchsicht trüben.

Die so gefundenen Resultate waren der Theorie ganz entsprechend,

1) *Hirn*, Cosmos T. XXII. p. 413 ff.
2) *Cazin*, a. a. O.

Wasserdampf gab bis zu Temperaturen von 160^0 stets durch Ausdehnung, niemals durch Compression Nebelbildung, Aether gab niemals durch Ausdehnung, stets durch Compression Nebelbildung. Bei Chloroform fand sich stets durch die Ausdehnung Condensation, so lange die Temperatur des gesättigten Dampfes nicht höher als 123, dagegen niemals, sobald die Temperatur über 144^0 stieg. Zwischen diesen Temperaturen zeigte sich bei geringer Ausdehnung keine, bei grösserer Ausdehnung am Ende derselben schwache Nebelbildung, weil bei der Ausdehnung der Dampf sich dann bis unter jene Temperatur abkühlen kann, bei welcher die Ausdehnung eine Condensation zur Folge hat. Die Compression dagegen ergab unter 130^0 keine, oberhalb 130^0 und besonders oberhalb 136^0 starke Nebelbildung. Bei Benzin erhielt Cazin unterhalb 115^0 durch Ausdehnung, oberhalb 130^0 durch Compression deutliche Nebelbildung.

Diese durch den Versuch bestätigten Ergebnisse der Theorie geben deutlich zu erkennen, dass die Wärmemenge, welche zur Herstellung einer bestimmten Menge gesättigten Dampfes erforderlich ist, sehr verschieden ist, je nach dem Wege, auf dem wir ihn erzeugen. Führen wir z. B. die Gewichtseinheit Wasser bei 0^0 in Dampf über und comprimiren ihn dann so, dass er bei 100^0 gesättigt ist, so ist die erforderliche Wärmemenge viel kleiner, als wenn wir das Wasser zunächst bis 100^0 erhitzen und dann in gesättigten Wasserdampf überführen.

§. 79.

Dichtigkeit der Dämpfe. Die Dichtigkeit der Dämpfe bezieht man wie diejenige der Gase auf die Dichtigkeit der Luft als Einheit, man bezeichnet also als ihre Dichtigkeit das Verhältniss eines gegebenen Volumen Dampfes bei einer bestimmten Temperatur und unter einem bestimmten Drucke zu dem Gewichte eines eben solchen unter den gleichen Verhältnissen stehenden Volumens atmosphärischer Luft. Bezeichnet demnach s das Gewicht eines Volumens v irgend eines Dampfes, dessen Temperatur t und dessen Spannung p ist, und bezeichnet s' das Gewicht eines gleichen Volumens Luft bei derselben Temperatur und derselben Spannung, so ist die Dichtigkeit d des Dampfes

$$d = \frac{s}{s'}.$$

Das Gewicht s' des Volumens Luft bei der Temperatur t und der Spannung p ist nun nach §. 17

$$s' = v \cdot \delta \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{760},$$

worin δ das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei der Temperatur 0^0 und dem Drucke 760^{mm}, also $\delta = 0{,}001293$ ist, und α den Ausdehnungscoefficienten der Luft für 1^0 C. bedeutet. Setzen wir diesen Werth von s' in den Ausdruck für d, so wird

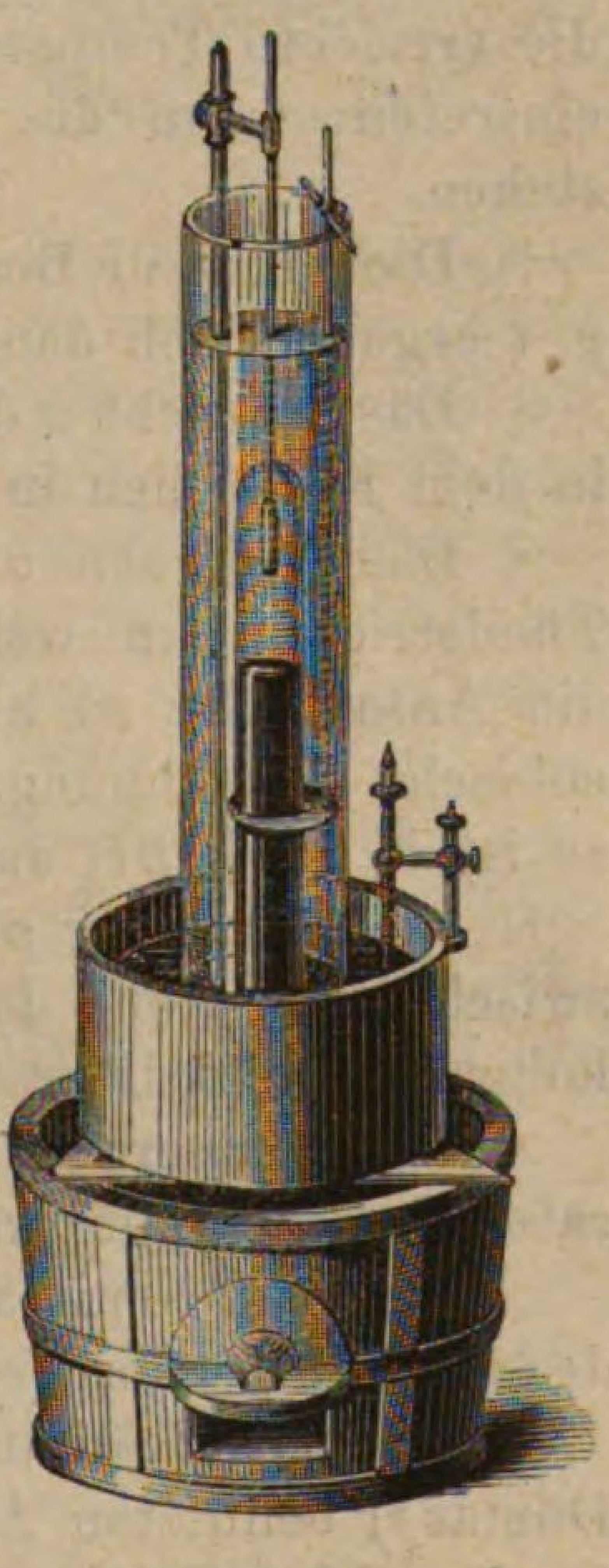
$$d = \frac{s}{v \, . \, \delta} \cdot \frac{760}{p} (1 + \alpha t).$$

Wenn nun die Dämpfe den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac ebenso genau folgen als die Gase, und zwar bis zum Momente der Conden-

sation, so muss der so bestimmte Werth von d, welche auch die Temperatur sein mag, welche sie besitzen, und der Druck, unter welchem sie stehen, sei der Dampf im Maximum seiner Spannkraft oder nicht, immer derselbe sein, mit Abweichungen nur, welche von derselben Grösse sind wie diejenigen, welche bei den Gasen wegen der nicht ganz strengen Gültigkeit jener beiden Gesetze sich zeigen. Die Untersuchung der Dichtigkeit der Dämpfe wird uns daher den sichersten Aufschluss geben über deren Verhalten, einen weit sicherern als die im §. 69 angeführten vorläufigen Versuche, welche uns den Unterschied zwischen gesättigten und nicht gesättigten Dämpfen erkennen liessen.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes in einem gegebenen Falle muss man nach obigem Ausdrucke für d vier Grössen bestimmen, nämlich das Gewicht s des zu untersuchenden Dampfes, sein Volumen v und seine Temperatur t sowie den Druck p, unter welchem er steht. Um diese Grössen zu erhalten, gibt es nun vorzugsweise zwei Methoden, die eine, die Gay-Lussac'sche, bestimmt den Raum, welchen eine gewogene Quantität Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur t und Spannung p einnimmt; die andere, die Dumas'sche, bestimmt direkt das Gewicht, welches ein bekanntes Volumen des Dampfes bei gegebenem t und p besitzt. Die erstere der Methoden ist besonders geeignet für leichtflüchtige, die Dumas'sche dagegen für schwerflüchtige Flüssigkeiten.

Fig. 109.



Den von Gay-Lussac[1]) angewandten Apparat zeigt Fig. 109. In einem eisernen, etwa zur Hälfte mit Quecksilber angefüllten Gefässe steht eine oben zugeschmolzene, beim Beginne des Versuches vollständig mit Quecksilber gefüllte weite Glasröhre, etwa halb so lang als ein Barometerrohr, dessen Capacität nahe 2 Liter beträgt. Dasselbe bildet also ein abgekürztes Gefässbarometer; es ist genau calibrirt und in Cubikcentimeter getheilt. Dieses Rohr ist bei dem Versuche von einem weitern und längern Glascylinder umgeben, der auf dem Boden des eisernen Gefässes befestigt ist, so dass aber das Quecksilber innerhalb und ausserhalb dieses Cylinders mit einander frei communiciren kann. Der Cylinder wird mit Wasser gefüllt, welches durch einen Rührapparat in steter Bewegung gehalten wird, so dass seine Temperatur überall gleichmässig dieselbe ist. Die Temperatur des Wassers wird durch eingesenkte Thermometer bestimmt.

Der ganze Apparat wird auf einen Ofen gesetzt und so bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

In das weite, mit Quecksilber gefüllte Glasrohr wird nun eine gewogene Quantität Flüssigkeit gebracht, und dann das Volumen bestimmt, welches der aus ihr gebildete Dampf bei einer bestimmten Temperatur und bestimm-

1) *Gay-Lussac*, Biot Traité de physique. T. 1. pag. 291.

ten Spannung einnimmt. Zu dem Ende verfertigt man kleine Glaskügelchen von sehr dünnem Glase, welche an der einen Seite in ein ganz feines Röhrchen von demselben dünnen Glase verlängert sind, und bestimmt deren Gewicht. Darauf füllt man sie, ähnlich wie man Thermometer füllt, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und schmilzt das Ansatzröhrchen mit einer Stichflamme zu. Man wiegt sie dann neuerdings und erhält in der Differenz der Gewichte des gefüllten und leeren Kügelchens das Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit. Ein solches Kügelchen lässt man dann in die mit Quecksilber gefüllte Röhre aufsteigen, bevor der mit Wasser gefüllte Glascylinder dieselbe umgibt. Wenn dann durch Feuerung im Ofen der Apparat erhitzt wird, so wird durch Ausdehnung der eingeschlossenen Flüssigkeit das Glaskügelchen zersprengt, und die Flüssigkeit in Dampf verwandelt.

Um sicher zu sein, dass alle Flüssigkeit verdampft ist, erwärmt man dann den ganzen Apparat so weit, dass die Spannung des Dampfes, welche man in der Differenz des Barometerstandes und der im Glasrohr gehobenen Quecksilbersäule erhält, kleiner ist als das Maximum der Spannkraft für die erreichte Temperatur, denn wie wir (§. 69) sahen, kann das nur dann eintreten, wenn die Dämpfe nicht mehr mit Flüssigkeit in Verbindung stehen.

Die vier zur Bestimmung der Dampfdichte nothwendigen Grössen s, v, p, t ergeben sich dann folgendermaassen:

Das Gewicht s des Dampfes ist das der verdampften Flüssigkeit, welche in dem Kügelchen in den Apparat gebracht war.

Das Volumen v des Dampfes erhält man aus der Beobachtung des Theilstriches, an welchem das Quecksilber in der Dampfröhre steht. Ist die Anzahl der so abgelesenen Cubikcentimeter gleich v_0, und ist β der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases und t die Temperatur desselben, so ist $v_0\,(1 + \beta t)$ das Volumen des Dampfes bei der Temperatur t.

Die Spannung p des Dampfes ist gleich der auf 0^0 reducirten Differenz zwischen der Höhe des Barometers und der Höhe der in der Dampfröhre gehobenen Quecksilbersäule.

Die Temperatur t ist die mit den Thermometern beobachtete Temperatur des die Dampfröhre umgebenden Wassers.

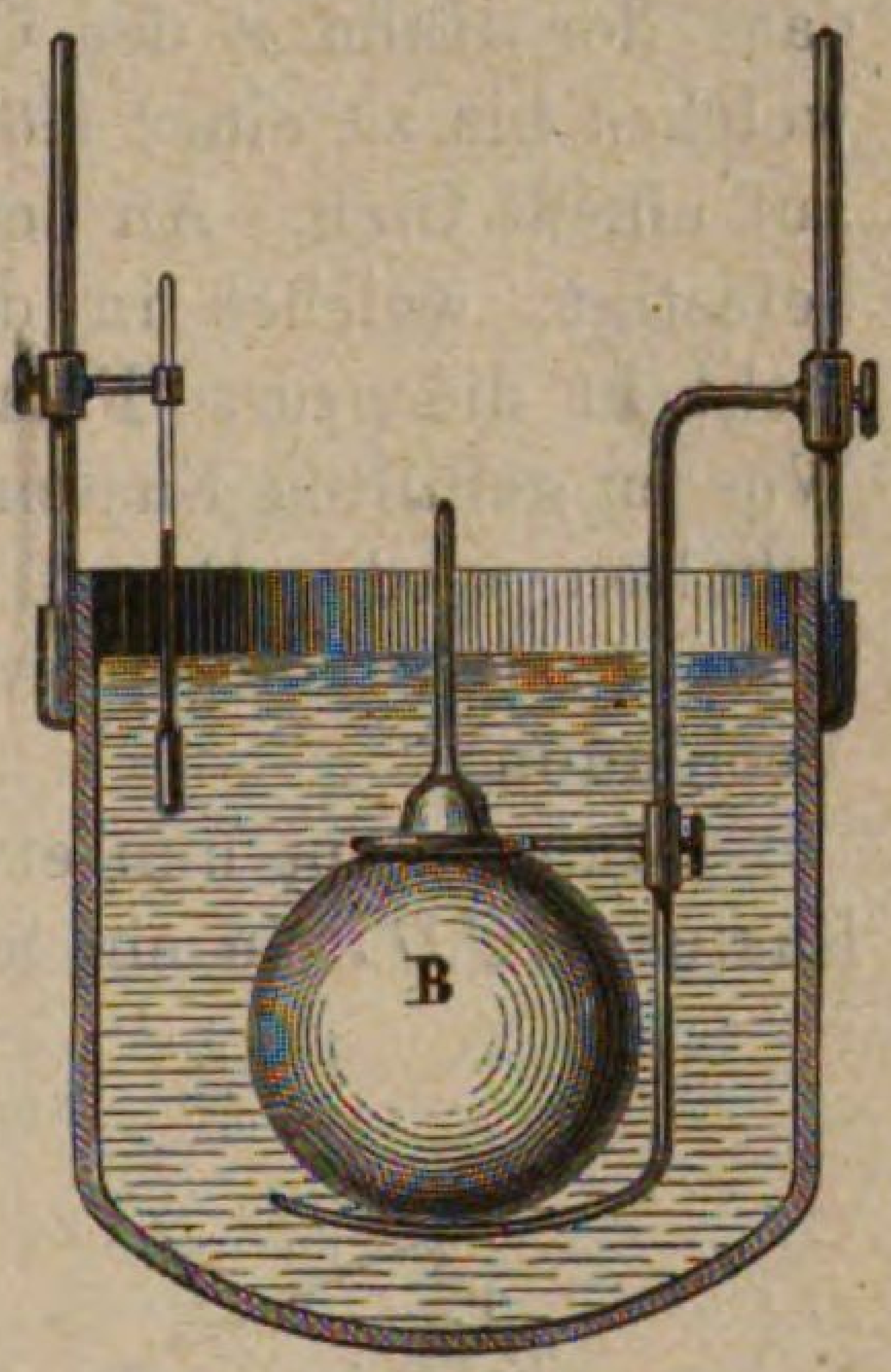
Man hat somit alle Grössen, welche zur Bestimmung der Dichtigkeit d des Dampfes erforderlich sind.

Den zur Bestimmung der Dampfdichte nach der zweiten Methode von Dumas[1]) benutzten Apparat zeigt Fig. 110. In einem Ballon B, dessen Hals in eine feine Spitze ausgezogen, und dessen Gewicht genau bestimmt ist, bringt man eine hinreichende Quantität der Substanz, deren Dampfdichte man bestimmen will, und befestigt dann denselben, wie die Figur es zeigt, in einem Bade von Oel oder auch je nach der Höhe des Siedepunktes der Substanz in einem Bade, welches durch eine leichtflüssige Metalllegirung gebildet wird. Man erhitzt dasselbe dann so weit, dass die Substanz in lebhaftes Sieden versetzt wird, was man daran erkennt, dass ein kräftiger Dampfstrom aus der Spitze entweicht, und erwärmt schliesslich noch bis 30 oder 40^0 über die Siedetemperatur. Wenn alle Substanz dann vollstän-

1) *Dumas*, Poggend. Ann. Bd. IX. Ann. de chim. et de phys. T. XXXIII.

dig verdampft ist, was man daran erkennt, dass der erwähnte Dampfstrom aufhört, so schmilzt man die Spitze des Ballons mit einer Stichflamme zu, indem man zugleich den Barometerstand beobachtet und an den im Bade befindlichen Quecksilber- oder Luftthermometern die Temperatur desselben bestimmt. Durch das Sieden der Flüssigkeit und den kräftigen Dampfstrom ist dann alle Luft aus dem Apparate vertrieben und derselbe nur mehr mit Dampf gefüllt, dessen Temperatur gleich derjenigen des Bades und dessen Spannung gleich ist dem beim Zuschmelzen der Spitze beobachteten Barometerstande. Von den vier zu bestimmenden Grössen sind somit schon zwei bestimmt.

Fig. 110.



Um nun *s* und *v* zu erhalten, wiegt man zunächst den zugeschmolzenen Ballon, nachdem er erkaltet ist. Man reducirt nach den im §. 16 angegebenen Regeln das Gewicht des Ballons auf den luftleeren Raum, und erhält dann in der Differenz des so bestimmten Gewichtes und des vorher bestimmten Gewichtes der Hülle das Gewicht *s* des in dem Ballon enthaltenen Dampfes. Um das Gewicht des Ballons auf den luftleeren Raum reduciren zu können, ist es nothwendig, sein Volumen bei 0^0 zu kennen. Um das zu erhalten und dadurch zugleich das Volumen des Dampfes zu bestimmen, bricht man die Spitze unter Wasser oder unter Quecksilber ab. Da durch die Abkühlung die Dämpfe sich condensirt haben, so dringt die Flüssigkeit in den Ballon ein und erfüllt ihn vollständig. Man wiegt den Ballon wieder und erhält dann aus der bekannten Dichtigkeit der eingefüllten Flüssigkeit, der Temperatur derselben, dem Ausdehnungscoefficienten des Glases, sowie dem bei der Wägung beobachteten Barometerstand und dem gefundenen Gewichte nach §. 16 das Volumen des Ballons bei 0^0 und daraus mit dem bekannten Ausdehnungscoefficienten des Glases sein Volumen bei der Temperatur des Bades, somit das des Dampfes.

Bei diesen Bestimmungen wird die Spannung des Dampfes in der niedrigen Temperatur beim Einfüllen des Wassers oder Quecksilbers und der Raum, den die dann nicht condensirten Dämpfe einnehmen, vernachlässigt, deshalb ist in dieser Weise das Dumas'sche Verfahren nur für schwerflüchtige Flüssigkeiten brauchbar. Regnault[1]) hat indessen durch eine kleine Verbesserung dieses Verfahren auch für leichtflüchtige Flüssigkeiten brauchbar gemacht und zu einigen Bestimmungen der Dichtigkeit des Wasserdampfes angewandt.

Regnault nahm zu dem Zwecke einen grossen, mit einem Hahne versehenen Ballon, wie er sie zur Bestimmung der Dichtigkeit der Gase angewandt hatte, dessen Capacität vorher auf das genaueste bestimmt war, und brachte in denselben eine Quantität Wasser. Der Ballon wurde dann mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt und möglichst luftleer gepumpt.

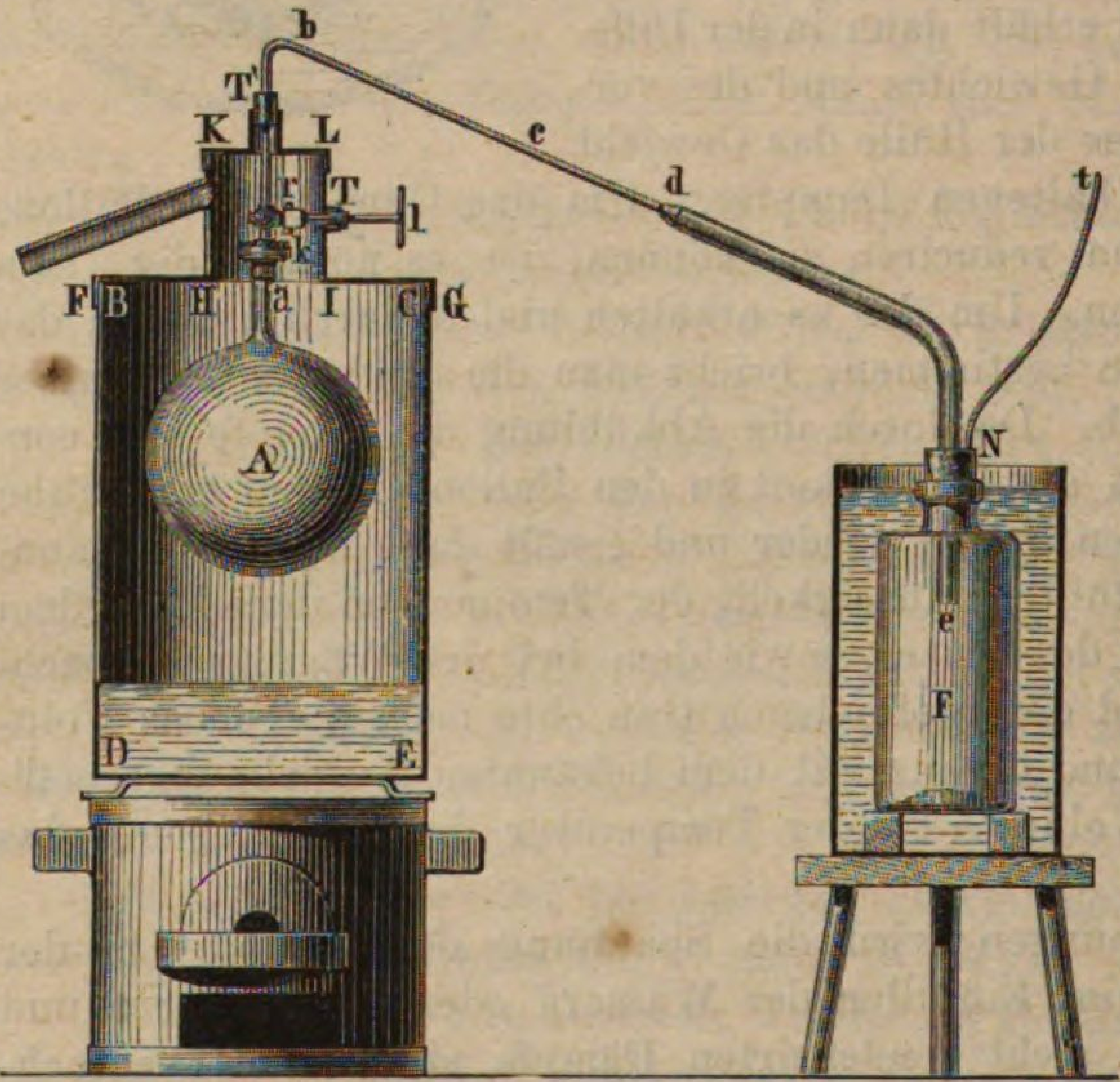
---

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV. Poggend. Ann. Bd. LXV.

Das Wasser in demselben kommt dann zum Sieden, und durch fast eine Stunde fortgesetztes Pumpen wird dann zugleich mit dem gebildeten Dampfe alle Luft fortgenommen. Der Hahn wird dann geschlossen, und der Ballon *A*, wie Fig. 111 zeigt, in ein grosses Blechgefäss *BCDE* eingesetzt, derart, dass der Hahn *r* der Oeffnung *T* gegenüber steht. Das Gefäss *BCDE*, welches bis zu einer Höhe von 2 Decimeter mit Wasser gefüllt ist, steht auf einem Ofen. An den Hals des Ballons bei *T'* wird dann ein Rohr *bc* befestigt, welches in das Rohr *de* eingesteckt wird. Letzteres ist luftdicht in die grosse Flasche *F* eingeführt, welche in einem grossen, mit Wasser gefüllten Kasten steht und so auf der Temperatur der Umgebung gehalten wird. Durch das ebenfalls luftdicht in die Flasche *F* eingeführte Rohr *t* steht dieselbe mit einer Luftpumpe und einem Manometer in Verbindung.

Man pumpt nun etwas Luft aus der Flasche *F*, bringt das Wasser im Kasten *BCDE* in ein lebhaftes Sieden, und öffnet dann den Hahn *r*. Das Wasser des Ballon *A* destillirt dann in die Flasche *F* hinüber und nach einiger Zeit ist der Ballon nur mehr mit Dampf von der Temperatur des siedenden Wassers und der Spannung angefüllt, welche das mit *F* in Verbindung stehende Manometer angibt. Man schliesst dann den Hahn *r*, und wiegt den Ballon, nachdem er abgekühlt und getrocknet ist, mit den §. 16 angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Man hat so schon alle Daten, um die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen, indem man aus der Capacität des Ballons das Volumen des Dampfes und aus der Differenz des zuletzt bestimmten und des früher gefundenen Gewichtes des Ballons das Gewicht des in ihm enthaltenen Dampfes erhält. Genauer verfährt man aber mit Regnault so, wenn man nach der Wägung den Ballon wieder wie vorher in den Kasten einsetzt, bis zum Sieden erhitzt, dann in der Flasche *F* einen möglichst luftleeren Raum herstellt und wieder den Hahn *r* öffnet. Der grösste Theil des in *A* vorhandenen Dampfes geht dann in die Flasche *F* über und es bleibt nur so viel Dampf zurück, als den Ballon *A* bei der Temperatur des siedenden Wassers und dem kleinen in *F* noch stattfindenden Drucke erfüllen kann.

Fig. 111.



Man schliesst dann nach einiger Zeit wieder den Hahn *r* und bestimmt das Gewicht des Ballons neuerdings. Die Differenz des jetzt gefundenen und des bei der ersten Wägung erhaltenen Gewichtes ist dann das Gewicht

des Dampfes, welches den Ballon A bei der Temperatur T des siedenden Wassers und unter einem Drucke erfüllt, der gleich ist der Differenz der Manometerstände bei dem ersten und zweiten Versuche. Da man nun die Capacität v des Ballon bei 100° kennt, so hat man alle Daten, um nach der Gleichung

$$d = \frac{s}{v \,.\, \delta} \cdot \frac{760}{p} \cdot (1 + \alpha t)$$

die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen.

Zu einer andern Reihe von Versuchen über die Dichtigkeit des Wasserdampfes, besonders in niedrigern Temperaturen, wandte Regnault die Gay-Lussac'sche Methode an, aber in sehr verbesserter Weise[1]. Der benutzte Apparat war der §. 71 (Fig. 100) beschriebene mit der §. 76 angeführten Abänderung, dass der Ballon A mit einem Manometer in Verbindung stand. Die Capacität des Ballon A mit einem Stücke des Manometerrohres, welches durch eine Marke bestimmt war, wurde genau gemessen und dann in den Ballon A ein Sprengkügelchen gebracht, welches eine ganz genau gewogene Wassermenge enthielt, und zwar, wie man vorher durch annähernde Rechnungen bestimmt hatte, so viel, dass der abgemessene Raum bei 30° nicht mehr mit Wasserdampf gesättigt war. Die Luft wurde dann aus dem Ballon A möglichst vollständig ausgepumpt und der Druck der zurückgebliebenen am Manometer genau gemessen. Dann wurde das Kügelchen zersprengt und die Temperatur des Apparates so weit erhöht, dass die am Manometer beobachtete Spannkraft des Dampfes kleiner war als das Maximum für die erreichte Temperatur. Es wurde dabei immer durch Nachfüllen von Quecksilber in den offenen Schenkel des Manometers oder durch Ablassen desselben dafür gesorgt, dass in dem mit dem Ballon gemeinschaftlichen Schenkel das Quecksilber an dem erwähnten Merkstriche stand. Man beobachtet dann bei einem bestimmten Versuche die Temperatur des Bades, die Spannung des Dampfes und hat dann alle Daten zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes.

Kleine Modificationen an den von Gay-Lussac und Dumas aufgestellten Methoden sind später von verschiedenen Chemikern angegeben worden, so von Deville[2], der die Glaskugel bei der Methode von Dumas durch ein Porcellangefäss ersetzte, um auch solche Substanzen auf ihre Dampfdichten zu untersuchen, welche erst in Temperaturen sieden, bei denen das Glas schmilzt, von Bunsen[3], der den Erhitzungsapparat veränderte, von Hofmann[4] u. a. Da die Methoden indess dadurch im Princip nicht verändert werden, ist es nicht nöthig, specieller auf diese Modification einzugehen.

Die ältern Versuche über die Dichtigkeit der Dämpfe wurden unter der Voraussetzung angestellt, dass die Dämpfe bis zu dem Momente der Condensation, wenigstens mit grösster Annäherung, den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen, dass also die Dichtigkeit der Dämpfe in dem angegebenen Sinne constant sei. Man bestimmte daher nur für irgend

---

1) *Regnault* a. a. O.
2) *Deville* und *Troost*, Comptes Rendus. T. XLV. p. 821.
3) *Bunsen*, Liebig's Ann. Bd. CXLI.
4) *Hofmann*, Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft. Bd. I.

eine Temperatur und irgend einen Druck die Dichtigkeit der Dämpfe, und zwar, wie aus den angeführten Methoden hervorgeht, immer bei einem Drucke, welcher mehr oder weniger weit von dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur des Versuches entfernt war.

In dieser Weise ist besonders von den Chemikern die Dampfdichte der meisten verdampfbaren Substanzen bestimmt worden, wobei in neuerer Zeit, als die gleich zu besprechenden Erfahrungen bekannt wurden, stets dafür gesorgt wurde, dass der Dampf bei den Versuchen weit vom Maximum der Spannkraft entfernt war. Für die Chemie gewann die Bestimmung der Dampfdichten nämlich ein grosses Interesse, als sich herausstellte, dass dieselbe ein wesentliches Hülfsmittel zur Feststellung der Molekularformel der chemischen Verbindungen sei. Es zeigt sich nämlich, dass die Dampfdichte stets dem Molekulargewicht einer chemischen Verbindung proportional ist, oder dass, wenn man die Dampfdichten und die Molekulargewichte einer Substanz auf dieselbe Einheit bezieht, diese beiden Grössen durch dieselbe Zahl dargestellt werden. Das Molekulargewicht der Chemiker bezeichnet das relative Gewicht der Moleküle, das heisst der kleinsten Mengen der betreffenden Substanzen, welche für sich eine selbständige Existenz haben können. Bei dieser Bedeutung des Molekulargewichtes ergibt sich die Proportionalität von Dampfdichte und Molekulargewicht schon aus dem bereits §. 59 erwähnten, in der Chemie jetzt allgemein angenommenen Satze von Avogrado, dass in gleichen Volumen der gasförmigen Verbindungen, wenn sie unter denselben Verhältnissen des Druckes und der Temperatur genommen werden, die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden sei. Denn in dem Falle muss sich das Gewicht gleicher Volume verhalten wie das Gewicht der einzelnen Moleküle. Dieser Satz, den wir bei Berechnung der specifischen Wärmen der Gase bereits benutzten, wird nun ausreichend bestätigt durch die beobachteten Dampfdichten, wie folgende Tabelle einer Reihe von Dampfdichten, welche den Handbüchern der Chemie entnommen sind, zeigt.

Namen der Substanzen	Molekularformeln	Dampfdichte bezogen auf Luft = 1	Dampfdichte bezogen Wasserst. = 2	Molekulargewicht
Sauerstoff	O_2	1,1056	32	32
Wasserstoff . . .	H_2	0,0691	2	2
Stickstoff	N_2	0,9713	28,1	28
Chlor	Cl_2	2,453	71,19	71
Jod	J_2	8,802	254,73	254
Brom	Br_2	5,400	156,27	160
Arsen	As_4	10,357	300,107	300
Phosphor	P_4	4,388	126,98	124
Quecksilber . . .	Hg	6,976	201,90	200
Schwefel	S_2	2,211	64,06	64
Aether	$C_4 H_{10} O_2$	2,565	74,33	74
Aethylalkohol . .	$C_2 H_6 O$	1,613	46,68	46
Arsenwasserstoff.	$As H_3$	2,695	78,09	78
Benzol	$C_6 H_6$	2,752	79,76	78

Namen der Substanzen	Molekularformeln	Dampfdichte bezogen		Molekulargewicht
		auf Luft = 1	Wasserst. = 2	
Chlorwasserstoff .	HCl	1,247	36,10	36,5
Cyan	$C_2 N_2$	1,806	52,26	52
Cyanwasserstoff .	$C N H$	0,947	27,40	27
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	2,08	60,29	60
Jodwasserstoff . .	JH	4,35	125,71	128
Kohlenoxyd . . .	CO	0,967	27,98	28
Kohlensäure . . .	CO_2	1,524	44,10	44
Stickoxydul . . .	$N_2 O$	1,524	44,10	44
Wasser	$H_2 O$	0,623	18,03	18

Die Zahlen vorstehender Tabelle genügen, um die Richtigkeit des oben erwähnten Satzes zu zeigen. Derselbe gilt natürlich nur, wenn man die Dämpfe so weit von dem Zustande der Sättigung betrachtet, dass man ihre Dichte constant setzen kann, dass sie sich also verhalten wie die Gase. Daher erklären sich, abgesehen von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern bei der Bestimmung der Dampfdichten, die Unterschiede zwischen den auf Wasserstoff gleich 2 bezogenen Dampfdichten und den Molekulargewichten, welche die erstern fast stets zu gross erscheinen lassen. Es ist indess zu beachten, dass die Unterschiede in den beiden letzten Columnen durch sehr kleine Differenzen in den Dampfdichten erklärt werden, so würde z. B. beim Phosphor die gefundene Dichte nur um 0,103 kleiner zu nehmen sein, um die Dichte auf Wasserstoff gleich 2 bezogen gleich 124 werden zu lassen.

Eine eigenthümliche Folgerung des Satzes ist, dass Körper gleichen Molekulargewichtes auch gleiche Dampfdichten haben, einerlei, welches im Uebrigen die Zusammensetzung derselben ist. Die vorstehende Tabelle gibt mehrere Belege dieser Folgerung, Stickstoff und Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul und Kohlensäure haben gleiches Molekulargewicht und gleiche Dampfdichte.

Die Wichtigkeit dieser Beziehung zwischen Dampfdichte und Molekulargewicht in chemischer und physikalischer Hinsicht leuchtet ein; für den Chemiker ist sie vielfach das einzige Mittel, um das Molekulargewicht einer Verbindung zu erkennen, so z. B. bei den polymeren Kohlenwasserstoffen, für welche die Analyse nur die Form $C_n H_m$ ergibt, ohne die absoluten Werthe von n und m bestimmen zu können. Es genügt zu dieser Ableitung des Molekulargewichtes schon eine annähernde Bestimmung der Dampfdichte, indem es sich nach Erkennen der elementaren Zusammensetzung eines Stoffes nur mehr darum handelt zu bestimmen, welche Anzahl von Atomen im Molekül vereinigt sind[1]). In physikalischer Beziehung ist jener Satz deshalb von Bedeutung, weil man nach demselben aus dem Molekulargewicht die Dampfdichte ableiten kann, also weiss, welcher Grenze sich

1) Man sehe das Weitere in den Lehrbüchern der Chemie, wie *Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie. Bd. I. *Kopp*, Lehrbuch der theoretischen Chemie als 1. Band von Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie.

dieselbe annähern muss. Gerade dadurch ist derselbe von Bedeutung geworden, indem er viel zu der Erkenntniss beigetragen hat, dass die Dämpfe nicht bis zum Maximum der Spannung den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen.

Dass das nicht der Fall ist, geht schon aus ältern Versuchen von Cagniard de la Tour[1]) hervor, welche eine sehr starke Abweichung gewisser Dämpfe sowohl vom Mariotte'schen als vom Gay-Lussac'schen Gesetze zeigten. Cagniard de la Tour schloss verschiedene Flüssigkeiten, z. B. Aether, Schwefelkohlenstoff, in den kurzen und weiten Schenkel eines U-förmigen Rohres, dessen enger und langer Schenkel Luft enthielt, welche durch eine Quecksilbersäule in der Biegung des Rohres von der Flüssigkeit getrennt war (Fig. 112). Beide Schenkel waren oben zugeschmolzen, und die Wände sehr dick, so dass er den Apparat sehr weit erhitzen konnte, ohne sein Springen befürchten zu müssen. Bei langsamer Erwärmung des kurzen Schenkels bemerkte Cagniard de la Tour, dass in hoher Temperatur die Flüssigkeiten sich sehr stark ausdehnten und endlich bei einer bestimmten hohen Temperatur sich ganz und gar in Dampf verwandelten, dessen Volumen und dessen Spannkraft, welche gemessen wurde durch die gehobene Quecksilbersäule ab und die Compression der im langen Schenkel eingeschlossenen Luft, keineswegs mit den Resultaten der obigen Rechnungen übereinstimmten. Als Cagniard de la Tour in den kürzeren Schenkel Aether eingeschlossen hatte, fand er, dass derselbe bei 187^0 C. vollständig in Dampf verwandelt wurde, und dass bei einer Spannkraft des Aetherdampfes von 37,5 Atmosphären das Volumen des Dampfes nicht ganz dreimal, nämlich $\frac{20}{7}$, so gross war als dasjenige des flüssigen Aethers. Da die Dichtigkeit des Aethers in Bezug auf Wasser gleich 0,711 ist, so ergibt sich daraus die Dichtigkeit des Aetherdampfes in Bezug auf Wasser bei einer Spannung von 37,5 Atmosphären und der Temperatur 187^0 zu 0,248.

Fig. 112.

Die Dichtigkeit des Aetherdampfes fand Gay-Lussac gleich 2,586 derjenigen der Luft. Unter der Voraussetzung berechnet, dass der Aetherdampf wie die atmosphärische Luft beim Erwärmen sich ausdehne, ist die Dichtigkeit des Aetherdampfes demnach unter 760^{mm} Druck und bei 0^0 in Bezug auf Wasser

$$d' = 2,586 \,.\, 0,001293 = 0,003343.$$

Vorausgesetzt, dass der Aetherdampf dem Mariotte'schen Gesetze folge, wird dann die Dichtigkeit bei einer Spannung desselben von 37,5 Atmospären und der Temperatur 0^0

$$d'' = 0,003343 \,.\, 37,5 = 0,1253$$

und bei der Temperatur 187^0

$$d = \frac{0,1253}{1 + 187 \,.\, 0,00366} = \frac{0,1253}{1,624} = 0,08.$$

1) *Cagniard de la Tour*, Ann. de chim. et de phys. T. XXI u. XXII.

Nach der von Gay-Lussac beobachteten Dampfdichte und daraus unter den obigen Voraussetzungen berechnet, findet man also die Dichtigkeit des Aetherdampfes ungefähr dreimal kleiner, wie Cagniard de la Tour sie gefunden hat.

Bei weiterer Steigerung der Temperaturen und constantem Volumen des Dampfes fand dann Cagniard de la Tour folgende Spannungen.

Temperatur	Spannkraft in Atmosphären	Temperatur	Spannkraft in Atmosphären
187,5	37,5	262,5	92,3
200	48,5	275	104,1
212,5	59,7	287,5	112,7
225	68,8	300	119,4
237,5	78,0	312,5	123,7
250	86,3	350	130,9.

Wäre die Dichtigkeit des Dampfes constant gewesen, so müssten die Spannkräfte sich verhalten

$$p : p' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha t',$$

worin p, t; p', t' die zusammengehörigen Spannkräfte und Temperaturen, und α den Ausdehnungscoefficienten 0,00366 bedeutet. Denn wir hatten für die Dichtigkeit d der Dämpfe in Bezug auf Luft, welche unter den gleichen Verhältnissen steht,

$$d = \frac{s}{v \,.\, \delta} \cdot \frac{760}{p} (1 + \alpha t)$$

oder

$$p = \frac{s}{v \,.\, \delta} \cdot \frac{760}{d} (1 + \alpha t).$$

Da nun hier Gewicht und Volumen des Dampfes constant sind, so folgt für verschiedene Temperaturen bei constantem d die angegebene Beziehung zwischen p und t. Man sieht indess, dass die Spannkräfte p viel rascher wachsen, als sie hiernach thun müssten, denn berechnen wir z. B. aus $p = 48{,}5$ bei $t = 200$ hiernach p' für $t = 300$, so müsste

$$p' = \frac{48{,}5 \,.\, (1 + \alpha\, 300)}{1 + \alpha \,.\, 200} = \frac{48{,}5 \,.\, 2{,}1}{1{,}712} = 58{,}9,$$

also ungefähr halb so gross sein, als sie beobachtet wurde. Da nun aus obiger Gleichung für p oder d folgt

$$p \,.\, d : p' \,.\, d' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha t',$$

so ergibt sich, dass bei 300^0 die Dichtigkeit der Schwefelätherdämpfe nur ungefähr halb so gross ist als bei 200^0, wenn die Dichtigkeit der Luft unter den gleichen Verhältnissen gleich 1 gesetzt wird.

Die Versuche von Cagniard de la Tour sind nicht hinlänglich genau, um zu verfolgen, in welcher Weise die Dichtigkeit der Dämpfe mit Druck und Temperatur sich ändert. Einige Versuche von Bineau[1]) indessen über

1) *Bineau*, Jamin, Cours de physique. T. II.

die Dichtigkeit der Ameisensäure bei constanter Temperatur und unter verschiedenem Drucke, sowie von Cahours [1]) über die Dichtigkeit der Essigsäure unter constantem Drucke und bei verschiedener Temperatur zeigen, dass das Mariotte'sche Gesetz bei Dämpfen unter einem vom Maximum der Spannkraft entfernten Drucke, und das Gay Lussac'sche bei Temperaturen, welche weit von derjenigen entfernt sind, bei welcher der Dampf für den angewandten Druck gesättigt ist, gültig sind, dass aber die Dichtigkeit der Dämpfe sehr rasch zunimmt, wenn sie sich dem Zustande der Sättigung nähern. Bineau wandte die Methode von Gay-Lussac an, er brachte eine gewogene Menge Ameisensäure in den Apparat und beobachtete bei constanter Temperatur die Spannkraft der Dämpfe, indem er das Volumen derselben variirte. Die Dichtigkeit der Dämpfe wurde dann nach der einfachen Gleichung berechnet.

Temperatur = 15° C.		Temperatur = 20° C.		Temperatur = 30° C.	
Spannkraft	Dichte	Spannkraft	Dichte	Spannkraft	Dichte
2^{mm},60	2,87	2,70	2,80	3,80	2,61
7,60	2,93	8,00	2,85	8,80	2,70
15,80	3,08	16,70	2,94	18,30	2,76
20,50 Max.	—	24,20	3,15	27,80	2,81
		30,00 Max.		50,00 Max.	

Man sieht daraus, wie bei ein und derselben Temperatur die Dichtigkeit der Dämpfe mit wachsendem Drucke stetig wächst, wie also die Dämpfe der Ameisensäure dem Mariotte'schen Gesetze in der Nähe des Spannkraftsmaximum nicht folgen. Je weiter aber die Dämpfe bei gegebener Temperatur von dem Maximum der Spannkraft entfernt sind, um so geringer ist die Abweichung derselben von dem Mariotte'schem Gesetze. Wie gross die Abweichungen von dem Gesetze sind, erhalten wir, wenn wir die Quotienten $\frac{d'}{d}$ aus den auf einander folgenden Dichtigkeiten bilden; dieselben wären gleich 1, wenn die Dämpfe dem Mariotte'schen Gesetze folgten.

Führen wir diese Rechnungen aus, so erhalten wir für diese Quotienten

bei 15° . . . 1,023; 1,076.
bei 20° . . . 1,017; 1,050; 1,125
bei 30° . . . 1,037; 1,055; 1,076,

worin für d immer die bei der kleinsten Spannung beobachtete Dichtigkeit eingesetzt ist.

Cahours wandte bei seinen Versuchen die Methode von Dumas an, er bestimmte also die Dichtigkeit immer unter demselben, dem der Atmosphäre gleichen Druck. Er gelangte dabei zu folgenden Resultaten.

---

1) *Cahours*, Comptes Rendus XX. p. 51.

Essigsäuredampf.

Temperatur	Dichtigkeit	Temperatur	Dichtigkeit
125^0 C.	3,20	219^0 C.	2,17
130^0 „	3,12	230^0 „	2,09
140^0 „	2,90	250^0 „	2,08
150^0 „	2,75	280^0 „	2,08
160^0 „	2,48	300^0 „	2,08
171^0 „	2,42	321^0 „	2,08
190^0 „	2,30	327^0 „	2,08
200^0 „	2,22	338^0 „	2,08.

Daraus, dass die Dichtigkeit des Dampfes mit steigender Temperatur abnimmt, ergibt sich, dass die Ausdehnung desselben stärker ist als diejenige der atmosphärischen Luft. Der Ausdehnungscoefficient des Dampfes nähert sich aber um so mehr demjenigen der atmosphärischen Luft, je höher die Temperatur steigt, da die Dichtigkeit des Dampfes sich um so mehr einem constanten Werthe nähert, welchen sie bei 250^0 erreicht.

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte Horstmann[1]) bei nach derselben Methode, oder vielmehr nach der von Bunsen modificirten Dumas'-schen Methode angestellten Versuchen mit Aether, Wasser und Essigsäure.

Auch aus von Hirn[2]) nach einer im Princip der Dumas'schen gleichen Methode angestellten Versuchen mit Wasserdampf ergibt sich im Grossen und Ganzen derselbe Verlauf. Hirn gibt folgende Volume für die Gewichtseinheit Wasserdampf, wobei als Einheit des Volumens das Kubikmeter, als Einheit des Gewichtes das Kilogramm genommen ist, bei dem Drucke einer Atmosphäre:

Temperatur	Volume	Temperatur	Volume
100^0 C.	1,6504	162^0 C.	1,93
$118^0,5$ „	1,74	200^0 „	2,08
141^0 „	1,85	205^0 „	2,14
$148^0,5$ „	1,77	$246^0,5$ „	2,29.

Wir können aus diesen Beobachtungen annähernd den Gang der Ausdehnungscoefficienten, wenn der Wasserdampf bei constantem Drucke erhitzt wird, in folgender Weise ableiten. Bezeichnen wir das Volumen des Wasserdampfes unter 760^{mm} Druck bei 0^0 mit v_0, so erhalten wir für das Volumen bei 100^0

$$v_1 = v_0 (1 + \alpha \cdot 100),$$

wenn α den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Dampfes von 0^0 bis 100^0 bedeutet. Für das Volumen bei $118^0,5$ erhalten wir in derselben Weise

$$v_2 = v_0 (1 + \alpha_1 \cdot 118,5),$$

worin α_1 jetzt den mittlern Ausdehnungscoefficienten von 0^0 bis $118^0,5$ bezeichnet. Nehmen wir nun an, was bei der immerhin kleinen Temperaturdifferenz von 18^0 nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt sein wird, dass $\alpha_1 = \alpha$, so können wir α aus der Gleichung berechnen

1) *Horstmann*, Liebig's Ann. VI. Supplementband.
2) *Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur (erste Aufl.). Paris 1862.

$$\alpha = \frac{v_2 - v_1}{v_1 \,.\, 118{,}5 - v_2 \,.\, 100} = 0{,}004187.$$

Mit Hilfe des so gefundenen α finden wir v_0 aus

$$v_0 = \frac{v_1}{1 + \alpha \,.\, 100} = 1{,}163$$

und mit diesem Werthe von v_0 aus

$$v = v_0\,(1 + \alpha t);\ \alpha = \frac{v - v_0}{v_0\, t}$$

die Ausdehnungscoefficienten von 0 bis t, indem wir für v und t die verschiedenen von Hirn gefundenen Werthe einsetzen. In dieser Weise erhält man

Ausdehnungscoefficienten von 0^0 bis 118,5 = 0,004187
" " 0^0 " 141 = 0,004189
" " 0^0 " 162 = 0,004071
" " 0^0 " 200 = 0,003938
" " 0^0 " 246,5 = 0,003799.

Wie man sieht, nimmt der Ausdehnungscoefficient mit steigender Temperatur ab, indem er sich allmählich demjenigen der Gase, 0,00366, annähert.

Im Wesentlichen dieselben Resultate erhielten Regnault[1]) für den Wasserdampf in niedrigerer Temperatur und Horstmann für einige andere Dämpfe nach der Gay-Lussac'schen Methode. Die von Regnault nach der vorhin beschriebenen Methode erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle.

Temperatur	Spannkraft des Dampfes s	Spannkraft im Maximum S	$\frac{s}{S}$	Dichtigkeit
°C.	Mm.	Mm.		
30,82	32,14	32,14	1,000	0,64693
31,23	32,66	33,86	0,964	0,63849
31,54	33,24	34,46	0,964	0,62786
32,37	33,49	38,47	0,870	0,62499
37,05	34,19	46,82	0,733	0,62140
41,51	34,65	59,51	0,582	0,62195
41,88	34,61	60,68	0,570	0,62333
45,78	35,22	74,33	0,474	0,62003
48,38	35,48	84,84	0,418	0,62046
55,41	36,23	119,84	0,302	0,62078

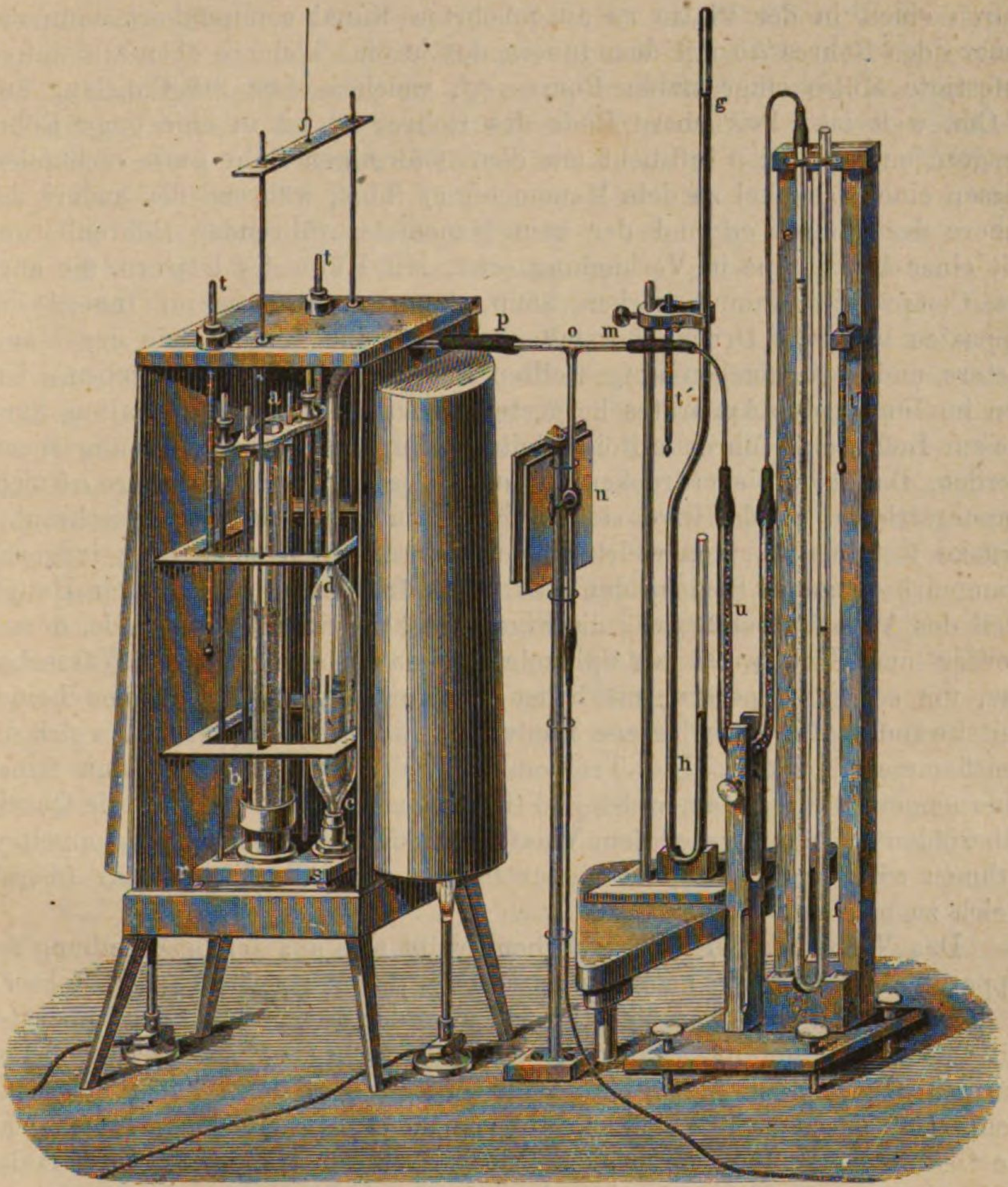
Man sieht aus diesen Versuchen wieder, dass in der Nähe der Sättigungstemperatur die Dichtigkeit grösser wird, dass aber, sobald die Spannung des Dampfes bei gegebener Temperatur nur ungefähr 0,85 von derjenigen ist, welche der Dampf im Maximum seiner Spannkraft besitzen würde, die Dichtigkeit constant wird, so dass von da an die Anwendung des Gay-Lussac'schen Gesetzes auf die Dämpfe gestattet ist.

---

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.

Eine genauere Untersuchung, wie weit die Dämpfe vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, ist später von Fairbairn und Tate[1]) und besonders von

Fig. 113.



Herwig[2]) in meinem Laboratorium unternommen worden. Fairbairn und Tate suchten die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes für eine Reihe von Temperaturen und die Ausdehnungscoefficienten des Dampfes bei weiterer Erwärmung des gesättigten Dampfes zu bestimmen, während Herwig das Verhalten des Dampfes bei constanter Temperatur unter verschiedenem Drucke, und unter constantem Drucke bei verschiedener Temperatur verfolgte.

Herwig benutzte dazu einen von mir construirten Apparat, der sämmtliche Verhältnisse der Dämpfe unabhängig von einander zu variiren gestattete.

---

1) *Fairbairn* und *Tate,* Philosophical Magazin. IV. Series. Vol. XXI.
2) *Herwig*, Poggend. Ann. Bd. CXXXVII.

Die Einrichtung desselben zeigt Fig. 113. Das zur Dampferzeugung bestimmte getheilte und sorgfältig calibrirte Rohr *ab*, 50 Cm. lang, 4 Cm. weit, ist in eine oben trichterförmige auf die schmiedeeiserne Platte *rs* aufgesetzte Eisenhülse mit einem Kautschukpfropfen fest und luftdicht eingesetzt. Durch einen in der Platte *rs* ausgebohrten Kanal communicirt dann das Innere des Rohres *ab* mit dem Innern des in eine kleinere ebenfalls auf *rs* befestigte Hülse eingesetzten Rohres *cd*, welches etwa 30 Cm. lang und 7 Cm. weit ist. Das obere Ende des Rohres *cd* ist in eine enge Röhre ausgezogen und bei *p* luftdicht mit dem ⊤förmigen Rohr *pmn* verbunden, dessen einer Schenkel zu dem Manometer *ef* führt, während der andere das Innere des Rohres *cd* und der zum Manometer führenden Röhrenleitung mit einer Luftpumpe in Verbindung setzt. Mit Hülfe der letztern, die auch als Compressionspumpe wirken kann, kann man dann im Innern des Appartes beliebige Drucke herstellen, welche aus dem Stande des Manometers und des daneben aufgestellten Barometers *gh* sich ergeben. Um den im Innern des Apparates hergestellten Druck constant zu halten, kann die zur Luftpumpe führende Röhrenleitung durch den Glashahn *n* abgesperrt werden. Damit bei Ueberdrucken im Innern des Apparates die Röhre *ab* nicht emporgetrieben werde, wird sie durch die an zwei Stangen angeschraubte Brücke festgehalten, von welcher zwei andere, unten einen Ring tragende Stangen herabgehen, welche den Kautschukpfropfen festhalten. Der Haupttheil des Apparates steht, wie die Figur zeigt, in einem Wasserbade, dessen Vorder- und Hinterwand aus Spiegelglasscheiben bestehen. Das Wasserbad hat, um seine Temperatur möglichst constant zu halten, an seinen beiden Seitenwänden oben geschlossene Mäntel von Eisenblech, unter denen sich die Heizflammen befinden. Die Temperatur des Wasserbades wird an feinen Thermometern abgelesen, welche so tief eingesenkt werden, dass die Quecksilberfäden sich ganz unter dem Wasser befinden; ein Rührer mit doppeltem Rahmen wird stetig auf und nieder bewegt, um die Temperatur überall gleich zu machen.

Das Verfahren bei den Versuchen ergibt sich aus der Beschreibung des Apparates unmittelbar; nachdem ausserhalb des Wasserbades das Rohr *cd* in der betreffenden Hülse befestigt ist, wird der eiserne Theil des Apparates mit Quecksilber gefüllt. Man füllt dann die Röhre *ab* mit trocknem und warmem Quecksilber, indem man dafür sorgt, dass an den Wänden möglichst wenig Luftblasen haften bleiben, und kehrt dann das Rohr um, indem man die Oeffnung desselben unter dem Quecksilber der trichterförmigen Hülse hält, wie man ein Barometer in sein Gefäss umkehrt. Dann lässt man ein mit einer gewogenen Quantität Flüssigkeit gefülltes Sprengkügelchen in die Röhre aufsteigen und befestigt die Röhre an ihrer Stelle. Man setzt dann den Apparat in das Wasserbad und stellt die Verbindung mit dem Manometer bei *p* her, füllt das Wasserbad und hält es auf einer constanten Temperatur.

Zunächst wird dann mit der Luftpumpe in dem Apparate eine starke Verdünnung hervorgebracht, so dass das Quecksilber in *ab* möglichst tief herabsinkt, damit alle an den Wänden von *ab* hängen gebliebene Luft in den Raum über das Quecksilber aufsteigt. Die Menge dieser Luft bestimmt man dann, indem man bei constanter Temperatur das von ihr eingenommene Volumen und ihre Spannung aus der Differenz der verschiedenen Quecksilberniveaus ableitet. Ist die Luftmenge bestimmt, so entleert man das Wasser-

bad bis unter das Niveau des Quecksilbers in *ab*, trocknet die Röhre und zersprengt durch vorsichtiges Erwärmen mit einer Gaslampe das Kügelchen. Man füllt dann das Wasserbad wieder, und stellt eine bestimmte Temperatur her.

Um nun zunächst bei einer bestimmten Temperatur das Verhalten des Dampfes zum Mariotte'schen Gesetz zu bestimmen, wird das Volumen des Dampfes durch Auspumpen oder Zulassen von Luft in das Innere des Apparates variirt, und dann gleichzeitig die Spannung und das Volumen des Dampfes beobachtet, erstere, indem man mit dem Kathetometer die verschiedenen Quecksilberniveaus bestimmt, letzteres, indem man es direkt an der Theilung des Rohres abliest. Da das Verhalten der Gase dadurch charakterisirt ist, dass bei einer bestimmten Temperatur für eine gegebene Gasmenge das Produkt aus Druck und Volumen constant ist, so stellt man zunächst ein so grosses Volumen her, dass diese Constanz erreicht ist. Annähernd kann man dieses Volumen aus der bekannten Gewichtsmenge der Flüssigkeit und der theoretischen Dampfdichte vorher ableiten; man gibt dem Dampfe ein noch grösseres Volumen, so dass bei kleinen Variationen des Volumens das Produkt $p \,.\, v$ dasselbe bleibt, und lässt von da ab dann das Volumen des Dampfes allmählich kleiner werden. Man beobachtet dann die zusammengehörigen Drucke und Volumina, bis das Maximum der Spannung erreicht ist, was man daran erkennt, dass bei Verkleinerung des Volumens die Spannung nicht mehr wächst, und der Dampf sich niederschlägt.

Indem man dann bei verschiedenen Temperaturen die Versuche in derselben Weise wiederholt und den Moment beobachtet, in welchem bei Verkleinerung des Volumens der Dampf seine Maximalspannung erreicht, also gesättigt ist, erhält man zunächst die Abweichungen der Dämpfe vom Mariotte'schen Gesetze. Indem man dann aber die den gleichen Volumen in verschiedenen Temperaturen entsprechenden Spannungen oder die den gleichen Spannungen entsprechenden Volumina mit einander vergleicht, kann man aus denselben Versuchen auch die Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe ableiten.

Die Versuche von Herwig erstrecken sich über die Dämpfe von Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Wasser, Aethyläther und Aethylbromid, die Temperaturen, bei welchen er die Dämpfe in der angegebenen Weise untersuchte, von etwa 10^0 bis in die Nähe der unter dem Drucke einer Atmosphäre stattfindenden Siedetemperatur.

Aus den Versuchen Herwig's ergibt sich nun zunächst, dass wenn man bei verschiedenen Temperaturen aus den beobachteten Volumen der Dämpfe, bei welchen für die betreffende Temperatur das Produkt pv constant geworden ist, die Dampfdichten ableitet, dieselben sich stets gleich finden, ein Beweis, dass für die Dämpfe stets von dem Zustande der Verdünnung an, von welchem an das Mariotte'sche Gesetz gilt, auch das Gay-Lussac'sche gültig ist, oder dass die Dämpfe bei demselben Grade der Verdünnung sich gegen Aenderungen des Druckes und der Temperatur wie Gase verhalten. Folgende für einen in geringem Grade wasserhaltigen Alkohol gefundenen Dampfdichten zeigen, wie genau die Uebereinstimmung der in verschiedenen Temperaturen gefundenen Zahlen ist.

Temperatur	23^0 C.	30,5	36,4	41,9	47,8	57,8	62,9	96,9
Dampfdichte	1,550	1,555	1,555	1,550	1,552	1,551	1,552	1,548.

Ein bestimmtes Gesetz, welches die Beziehung zwischen Druck und

Volumen darstellte, während der Dampf von dem Gaszustande bis zum Maximum der Spannung comprimirt wurde, liess sich aus den Beobachtungen nicht ableiten, dagegen ergab sich eine sehr einfache Beziehung für die Grösse der Abweichung des Dampfes vom Mariotte'schen Gesetze im Maximum der Spannung und Dichte. Bezeichnen wir nämlich mit p_1 die Maximalspannung irgend eines Dampfes bei der Temperatur t, mit v_1 das Volumen, welches eine gegebene Dampfmenge von dieser Spannung und Temperatur einnimmt, mit p und v Druck und Volumen, wenn bei derselben Temperatur derselbe Dampf bereits dem Mariotte'schen Gesetze folgt, so findet sich

$$\frac{p\,v}{p_1\,v_1} = c\,.\,\sqrt{a+t},$$

worin $a + t$ die vom absoluten Nullpunkte an gerechnete Temperatur ist und c eine Constante bedeutet, welche für sämmtliche von Herwig untersuchten Dämpfe denselben Werth hat, nämlich

$$c = 0{,}0595.$$

Für das Volumen des gesättigten Dampfes ergibt sich somit

$$V_1 = \frac{p\,.\,v}{p_1\,.\,0{,}0595\,.\,\sqrt{a+t}.}$$

So beobachtete Herwig, als der Apparat 0,0248 Gr. des oben erwähnten Alkohol enthielt, folgende Werthe von v_1, welche mit den berechneten zusammengestellt sind.

Temperatur t	$= 23^0$ C.	30,5	36,4	41,9	57,8	69,9
pv beob.	= 10183	10442	10644	10834	11318	11797
p_1 beob.	= 50,^{mm}23	77,58	108,00	144,7	315,8	537,63
v_1 berechn.	= 198^{cc},1	129,9	94,2	70,9	33,3	19,9
v_1 beob. zwischen	197,8	125,9	89,6	69,9	33	19,8
	201,6	133	95	72	34,2	20,5

Die Angaben der beobachteten v_1 sind so zu verstehen, dass bei der kleinern der angegebenen Zahlen der Dampf schon begonnen hatte sich niederzuschlagen, also die Grenze, bei der gerade alle Flüssigkeit dampfförmig ist, schon überschritten war, während bei der grössern der angegebenen Zahlen die Spannung des Dampfes schon merklich kleiner war als die Maximalspannung. Wie man sieht, liegt das berechnete Volumen stets zwischen den beobachteten.

In andern Fällen lagen die Grenzen, zwischen denen nach der Beobachtung das Volumen des gerade gesättigten Dampfes liegen musste, sich noch viel näher, immer aber schlossen sie das berechnete v_1 ein. So fand sich für Schwefelkohlenstoff, als der Apparat 0,0717 Gr. enthielt,

Temperatur t	= 14,2	20,1	32	35,9	40*	50*
pv beob.	= 16528	16867	17552	17777	23522	24289
p_1 beob.	= 234,45	294,12	461,54	531,59	614,45	856,5
v_1 ber.	= 69,9	56,3	36,6	32	36,4	26,5
v_1 beob. zwischen	69,2	56,2	34,7	31,4	36,4	26,6
	70,0	57,0	37,0	32,5.		

Bei den beiden letzten, den Temperaturen 40^0 und 50^0 entsprechenden Beobachtungen enthielt der Apparat 0,0928 Gr. Schwefelkohlenstoff.

Nach dieser von Herwig aufgefundenen Relation würde somit die Grösse der Abweichung des rein gesättigten Dampfes vom Mariotte'schen Gesetze bei derselben Temperatur für alle Dämpfe gleich sein, oder was dasselbe ist, die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes ist bei einer und derselben Temperatur für alle Dämpfe dasselbe Multiplum der theoretischen, das heisst der Dichte, welche dem Dampfe als Gas zukommt. Bezeichnen wir die Dichte des Dampfes im Maximum der Spannung, bezogen auf Luft von gleicher Temperatur und gleichem Drucke, mit Δ, die Dichtigkeit des Dampfes, wenn er sich wie ein Gas verhält, mit δ, so ist

$$\Delta = \delta \,.\, 0{,}0595 \,.\, \sqrt{a + t}.$$

Denn würde der Dampf bis zum Maximum der Spannung dem Mariotte'schen Gesetze folgen, so würde ein gegebenes Gewicht π dann bei der Temperatur t ein Volumen v_2 annehmen, so dass $p_1 v_2 = p v$, somit

$$\frac{p_1 v_2}{p_1 v_1} = \frac{p v}{p_1 v_1}.$$

Nennen wir nun das Volumen der Gewichtseinheit Luft σ, so ist

$$v_2 = \frac{\pi \sigma}{\delta}, \quad v_1 = \frac{\pi \,.\, \sigma}{\Delta}$$

somit

$$\frac{p_1 v_2}{p_1 v_1} = \frac{\Delta}{\delta} = 0{,}0595 \cdot \sqrt{a + t}.$$

Nach dieser Gleichung würde z. B. die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes bei $30^0{,}82$ werden $\Delta = 1{,}0381\, \delta$. Für den Wasserdampf ist $\delta = 0{,}623$, somit würde $\Delta = 0{,}64673$, während Regnault denselben zu 0,6469 gefunden hat, für 100^0 wird $\Delta = 1{,}1489\, \delta$, also für Wasserdampf $\Delta = 0{,}715$, während Horstmann 0,667 findet, eine Zahl, welche er eher für zu klein als zu gross hält.

Mit Hülfe dieser empirischen Relation ist es nun sehr leicht, das Volumen der Gewichtseinheit Dampf im Zustande der Sättigung für jede Temperatur zu bestimmen. Bedeutet V_1 dieses Volumen, V das Volumen desselben Dampfes im Gaszustande unter dem Drucke p, so ist

$$V_1 = \frac{p \,.\, V}{p_1 \,.\, 0{,}0595\, \sqrt{a + t}}.$$

Für den Gaszustand gilt nun die Relation

$$p \,.\, V = p_0\, V_0\, (1 + \alpha t) = \alpha p_0\, V_0\, (a + t),$$

wenn V_0 das Volumen der Gewichtseinheit unter dem Drucke p_0 bei der Temperatur 0^0 bezeichnet. Ist nun V'_0 das Volumen der Gewichtseinheit Luft unter dem Drucke p_0, so ist

$$V_0 = \frac{V'_0}{\delta}$$

$$p\, V = \frac{\alpha p_0\, V'_0}{\delta}\, (a + t)$$

und damit

$$V_1 = \frac{\alpha p_0 V'_0}{0{,}0595 \, . \, p_1 \, . \, \delta} \cdot \sqrt{a + t}.$$

Drücken wir nun den Druck, da die Dampfspannungen gewöhnlich darin ausgedrückt werden, in Millimeter aus, so erhält man, indem man dem Werthe $p_0 = 760$ entsprechend $V'_0 = 0{,}77339$ setzt,

$$V_1 = \frac{36{,}_2}{p_1 \delta} \cdot \sqrt{a + t} \cdot \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{I)}$$

Im §. 77 haben wir bereits eine andere Relation für das Volumen der Gewichtseinheit Dampf aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet, indem wir für die Verdampfungswärme fanden

$$\lambda = A \, . \, u \, . \, T \, . \, \frac{dp}{dt},$$

worin u die Differenz zwischen dem Volumen der Gewichtseinkeit Dampf und der Gewichtseinheit Flüssigkeit bedeutet, somit, wenn wir das letztere mit U bezeichnen,

$$V_1 = U + \frac{\lambda}{A \, . \, T \, . \, \frac{dp}{dt}} \cdot \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{II)}.$$

In folgender Tabelle stellen wir für Chloroform und Schwefelkohlenstoff für eine Reihe Temperaturen die nach den beiden Gleichungen I) und II) berechneten Werthe von V_1 mit denen zusammen, welche sich nach der Voraussetzung ergeben, dass die Dämpfe bis zu dem Maximum der Spannung dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Zu Grunde gelegt sind die von Regnault gegebenen Werthe der Verdampfungswärme und Dampfspannungen, und die theoretischen Dampfdichten, also für λ die pag. 640, für p_1 die pag. 616 angegebenen Werthe. Die sich aus den Dampfspannungen ergebenden Werthe von $\frac{dp}{dt}$, worin dp die Zunahme der Maximalspannung bedeutet, wenn die Temperatur t um dt wächst, sind den Tabellen von Zeuner [1]) entnommen, welcher sie aus den von Regnault gegebenen Gleichungen für die Maximalspannung berechnet hat. Die theoretische Dampfdichte für Chloroform ist $\delta = 4{,}138$, für Schwefelkohlenstoff $\delta = 2{,}631$.

Temperatur	V_1 Chloroform			V_1 Schwefelkohlenstoff		
	n. Gl. I	n. Gl. II	nach dem Mar. Gesetz	n. Gl. I	n. Gl. I	nach dem Mar. Gesetz
10 C.	1,4644	1,4698	1,4656	1,1660	1,1719	1,1669
30	0,6150	0,6413	0,6368	0,5508	0,5662	0,5703
50	0,2938	0,3143	0,3141	0,2884	0,3005	0,3084
70	0,1554	0,1693	0,1712	0,1641	0,1720	0,1808
100	0,0696	0,0774	0;0799	0,0799	0,0834	0,0918
120	0,0442	0,0498	0,0521	0,0530	0,0547	0,0625
140	0,0296	0,0339	0,0358	0,0368	0,0374	0,0444

1) *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.

Im Grossen und Ganzen ist der übereinstimmende Gang der nach den beiden Gleichungen berechneten Werthe von V_1 nicht zu verkennen, indess sind die nach der mechanischen Wärmetheorie berechneten Werthe stets grösser als die nach der empirischen Relation berechneten. In Betreff dieses Unterschiedes ist indess zu bemerken, dass die nach Gleichung II) berechneten Werthe entschieden zu gross sind, da sie in den niedrigsten Temperaturen sogar grösser sind als die nach dem Mariotte'schen Gesetze berechneten. Diese Werthe müssen falsch sein, da die kleinste Dichtigkeit, welche ein Dampf haben kann, jene im Gaszustande ist, somit das Volumen des Dampfes nicht grösser sein kann als das unter Voraussetzung des Gaszustandes berechnete. Man kann indess nicht daraus einen Zweifel an der Richtigkeit der Gleichung der mechanischen Wärmetheorie ableiten, sondern nur einen Zweifel an der vollkommenen Richtigkeit der den Rechnungen zu Grunde liegenden experimentellen Daten, der um so mehr begründet ist, da die Versuche von Regnault über Dampfspannungen und jene über Verdampfungswärme sich ohne Zweifel nicht auf genau dieselben Präparate erstrecken, und wie wir schon früher hervorgehoben haben, besonders die Dampfspannungen durch geringe Verschiedenheit der Präparate beeinflusst werden. Auch die Werthe für die Verdampfungswärmen können nicht vollständig richtig sein, und zwar müssen sie ihrem absoluten Werthe nach zu gross und in ihrem Verlaufe etwas anders sein, denn ganz denselben Gang wie für die beiden obigen Flüssigkeiten zeigen die nach Gleichung II) berechneten Volumina des gesättigten Wasserdampfes, für welchen die Dampfspannungen nach den übereinstimmenden Versuchen von Regnault und Magnus als sicher angesehen werden können. Auch für den Wasserdampf sind bis gegen 30° die berechneten Volume grösser als die nach dem Mariotte'schen Gesetze gegebenen; für den Wasserdampf werden die Volume

Temperatur	n. Gl. I	n. Gl. II	nach dem Mar. Gesetz
10°C.	107,38	108,511	107,46
30	32,146	33,267	33,316
50	11,408	12,050	
70	4,650	5,015	
100	1,482	1,650	
120	0,776	9,876	
140	0,435	0,498	
200	0,109	0,126	

Man erkennt auch hier wieder den im Grossen und Ganzen übereinstimmenden Gang der nach beiden Gleichungen berechneten Werthe der Volumina, so dass man die annähernde Richtigkeit der Herwig'schen Relation jedenfalls annehmen kann; ob sie sich ganz allgemein bestätigt, darüber müssen weitere Versuche entscheiden, besonders ob nicht etwa in höheren Temperaturen der von der Temperatur abhängige Factor $\sqrt{a + t}$ noch eines Zusatzes bedarf.

Das Verhalten der Dämpfe gegenüber dem Gay-Lussac'schen Gesetze hat Herwig[1]) später noch in anderer Weise untersucht, indem er direkt die Ausdehnungscoefficienten der Dämpfe mit jenem trockner Luft bei constant erhaltenem Volumen verglich. Es befanden sich in den Schenkeln eines an beiden Enden zugeschmolzenen U-förmigen Rohres einerseits die zu untersuchenden Dämpfe, andererseits trockne Luft, beide getrennt durch eine ausgedehnte Quecksilberschicht. Diese Röhre wurde dann in ein Wasserbad gesetzt, welches auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde, und nun die Niveaudifferenz des Quecksilbers in den verschiedenen Temperaturen beobachtet. Sind dann p und v die einer Temperatur t entsprechenden Druck und Volumen der Luft im einen Schenkel, P und V Druck und Volumen des Dampfes bei derselben Temperatur im andern Schenkel, so haben wir für erstere

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = \alpha p_0 v_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = R \,.\, T.$$

Für den Dampf können wir eine ähnliche Gleichung bilden

$$P \,.\, V = \varphi \,.\, T,$$

wenn wir φ als eine von der Temperatur abhängige Grösse betrachten, welche von der Temperatur ab constant und gleich $\alpha P_0 V_0 = \frac{R}{\delta}$, wenn δ die theoretische Dampfdichte bedeutet, wird, sobald der Dampf den Gasgesetzen folgt. Die beiden Gleichungen liefern für die Niveaudifferenz in den Schenkeln der Röhre

$$P - p = \left(\frac{\varphi}{V} - \frac{R}{v}\right) T$$

somit, wenn wir die Niveaudifferenz mit h bezeichnen,

$$\varphi = V\left(\frac{h}{T} + \frac{R}{v}\right)$$

Die Versuche ergaben nun zunächst in Uebereinstimmung mit den frühern, dass so lange der Druck P der eingeschlossenen Dämpfe überhaupt nur klein war, entsprechend der Sättigung bei niedrigen Temperaturen, eine Veränderlichkeit von φ nicht zu constatiren war. Wurde aber die Menge des eingeschlossenen Dampfes grösser genommen, so gab sich ein deutliches Wachsen von φ zu erkennen, und zwar so, dass eine beträchtliche Ueberhitzung des auf constantem Volumen erhaltenen Dampfes nothwendig ist, um zu constantem φ, also zu dem Gaszustande zu gelangen. Für bei 90^0 gesättigten Schwefelkohlenstoffdampf ergab sich aus dem Verlaufe von φ, dass eine Ueberhitzung von etwa 325^0 zur Erreichung des Gaszustandes nothwendig sein würde. So lange der Werth von φ zunimmt, ist der Ausdehnungscoefficient der Dämpfe grösser als der der Gase, und zwar um so mehr, je rascher φ wächst. Gehen wir von der Gleichung für die Gase aus

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

1) *Herwig*, Poggend. Ann. Bd. CXLVII.

so erhalten wir den Ausdehnungscoefficienten α bei der Temperatur t, wenn wir denselben aus einer unendlich kleinen Aenderung, welche der Temperaturzunahme dt entspricht, berechnen. Wenn wie bei den jetzigen Versuchen v constant erhalten wird, so ändert sich nur p um dp, und es wird

$$v\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \alpha p_0 v_0;$$

setzen wir hier hinein den Werth v aus obiger Gleichung, so wird

$$\frac{p_0 v_0}{p}(1+\alpha t)\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \alpha p_0 v_0$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)_v}{p - t\left(\frac{dp}{dt}\right)_v}.$$

Aus der für die Dämpfe aufgestellten Gleichung

$$pv = \varphi . T$$

folgt dann, wenn v constant erhalten wird,

$$v\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \varphi + T\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v$$

und setzen wir den hieraus sich ergebenden Werth von $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ in die Gleichung für α

$$\alpha = \frac{\varphi + T\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v}{pv - \varphi t - tT\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v}$$

oder mit Berücksichtigung, dass $pv = \varphi T$

$$\alpha = \frac{1 + \frac{T}{\varphi}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v}{T - t - \frac{tT}{\varphi}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v}$$

ein Ausdruck, der für $\frac{d\varphi}{dt} = 0$ übergeht in

$$\alpha = \frac{1}{T-t} = \frac{1}{273} = 0{,}003663.$$

Ist $\frac{d\varphi}{dt}$ positiv, so ist α grösser und zwar um so grösser, je rascher φ wächst.

Für Schwefelkohlenstoff ergaben die Beobachtungen bei $t = 90^0$, wo der Dampfdruck etwa 2500^{mm} war,

$$\frac{1}{\varphi}\cdot\left(\frac{d\varphi}{dt}\right) = 0{,}0004,$$

woraus sich ergibt

$$\alpha = 0{,}0044.$$

Dort steigt also für nahe gesättigten Dampf der Ausdehnungscoefficient bis zu diesem Werthe.

§. 80.

Condensation der Gase. Die Dämpfe haben nach dem Vorigen, wenn sie von dem Punkte der Condensation weit entfernt sind, dieselben charakteristischen Eigenschaften wie die Gase, ihr Volumen hängt nur von dem Drucke ab, unter welchem sie stehen, und von der Temperatur, welche sie besitzen, nach denselben Gesetzen wie dasjenige der Gase. Es fragt sich daher, ob das Abweichen der Dämpfe von diesem Verhalten in der Nähe des Condensationspunktes, welches wir dahin definiren können, dass die Dämpfe bei gegebener Temperatur durch wachsende Drucke immer stärker comprimirt werden, bis zu einem Maximum, bei welchem sie plötzlich flüssig werden, und dass sie bei constantem Drucke mit sinkender Temperatur immer stärker sich contrahiren, bis sie wieder bei einer bestimmten Temperatur plötzlich flüssig werden, ob dieses einen charakteristischen Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen ausmacht. Es ist das nicht der Fall; und in einer Beziehung haben wir bereits bei den Gasen dieselben Erscheinungen nachgewiesen[1]).

Mit Hülfe der Compressionspumpen und besonders des Natterer'schen Compressionsapparates ist es gelungen, eine grosse Anzahl Gase bei gewöhnlicher Temperatur so weit zu comprimiren, dass sie ganz dieselben Erscheinungen darbieten wie die Dämpfe. Wenn man in der Flasche des Natterer'schen Apparates z. B. Kohlensäure comprimirt, so wächst anfangs, wie wir wissen, die Spannung des eingeschlossenen Gases der eingepumpten Menge proportional; je weiter aber die eingepumpte Menge zunimmt, um so langsamer wächst dann die Spannung des eingeschlossenen Gases, und wenn bei einer Temperatur von 0^0 der Druck der eingeschlossenen Kohlensäure ungefähr gleich 38 Atmosphären geworden ist, so ändert sich durch weiteres Einpumpen die Spannung nicht mehr, die Kohlensäure wird zum Theil flüssig und die Spannung derselben bleibt constant gleich 38,5 Atmosphären, so lange die Temperatur des Kolbens gleich 0^0 bleibt. Gleiches haben Faraday[2]) und Bunsen[3]) für Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Cyan und andere Gase nachgewiesen, und Natterer gelang es Stickstoffoxydul[4]) in seinem Apparate bei einem Drucke von 50 Atmosphären flüssig zu machen. Es ergibt sich also, dass die Spannkraft dieser Gase durch Compression ebenfalls wie die der Dämpfe nur bis zu einem Maximum wächst, dass von da an bei constanter Temperatur dieselbe constant bleibt, und dass eine weitere Verminderung des Volumens ebenso auch bei den Gasen die Ueberführung in den flüssigen Zustand bewirkt.

Wir sahen ferner, dass Dämpfe, welche unter einem gewissen Drucke stehen, auch allein durch Abkühlung in den flüssigen Zustand übergeführt werden können, dass die Dämpfe bei gegebenem äussern Drucke unterhalb einer gewissen äussern Temperatur nicht mehr als Dämpfe existiren können.

---

1) Man sehe Theil I. §. 105.
2) *Faraday*, Philosophical Transactions for 1823.
3) *Bunsen*, Poggend. Ann. Bd. XLVI.
4) *Natterer*, Poggend. Ann. Bd. LXII.

Das gleiche Verhalten hat Faraday für mehrere Gase nachgewiesen[1]), er hat sie an freier Luft, also unter dem Drucke einer Atmosphäre allein durch Abkühlung flüssig gemacht.

Um möglichst niedrige Temperaturen zu erhalten, bediente sich Faraday eines Gemisches von fester Kohlensäure und Aether. Lässt man nämlich aus der Flasche des Natterer'schen Apparates, indem man den Ausflusshahn nach unten hält, flüssige Kohlensäure ausströmen, so verdampft dieselbe sofort zum Theil an freier Luft; durch den Verbrauch der Wärme beim Verdampfen tritt dann eine solche Abkühlung ein, dass ein Theil der Kohlensäure fest wird und in der Form von Flocken niederfällt. Um dann diese feste Kohlensäure anzusammeln, dient der Apparat Fig. 114. Derselbe besteht aus zwei cylindrischen Gefässen von dünnem Messingblech, welche auf einander gesetzt und so zu einem Gefässe vereinigt und mit Klammern an einander befestigt werden können. An jedem ist eine Röhre befestigt *R*, *R*, welche durch eine Anzahl kleiner Oeffnungen mit dem Innern des Gefässes communicirt, um der verdampfenden Kohlensäure Ausgang zu gestatten. Jede dieser Röhren ist mit Holz umgeben, so dass sie zugleich als Handhaben dienen. Man lässt aus der Flasche des Compressionsapparates die flüssige Kohlensäure durch eine Röhre *d*, welche in tangentialer Richtung in das Gefäss eintritt, in dasselbe einströmen. Die Kohlensäure wird dann in dem Gefässe durch den Strom herumgeworfen und die Flocken sammeln sich auf dem Boden an. Die feste Kohlensäure ist weiss und hat das Ansehen eines lockern Schnees, öffnet man das Gefäss, indem man das obere Gefäss abnimmt, so erhält sie sich an freier Luft und zeigt eine Temperatur von — 70°. Da die feste Kohlensäure an der Luft verdampft, so hält sich diese Temperatur, und da die Kohlensäure ein schlechter Wärmeleiter ist, so verdampft sie nur in geringem Maasse, so dass man die feste Kohlensäure lange aufheben kann. Es gelang Faraday, von einer Menge von circa 220 Kubikzoll fester Kohlensäure 12 bis 15 Stunden lang zu seinen Versuchen hinreichende Quantitäten aufzuheben.

Fig. 114.

Löst man die feste Kohlensäure in Aether, so erhält man eine Kältemischung, welche eine Temperatur von — 78° besitzt, und bringt man diese Kältemischung unter die Glocke der Luftpumpe und befördert die Verdampfung durch Verdünnung der Luft, so sinkt die Temperatur noch viel tiefer. So erhielt Faraday folgende Temperaturen, als er den Druck unter der Glocke verminderte auf:

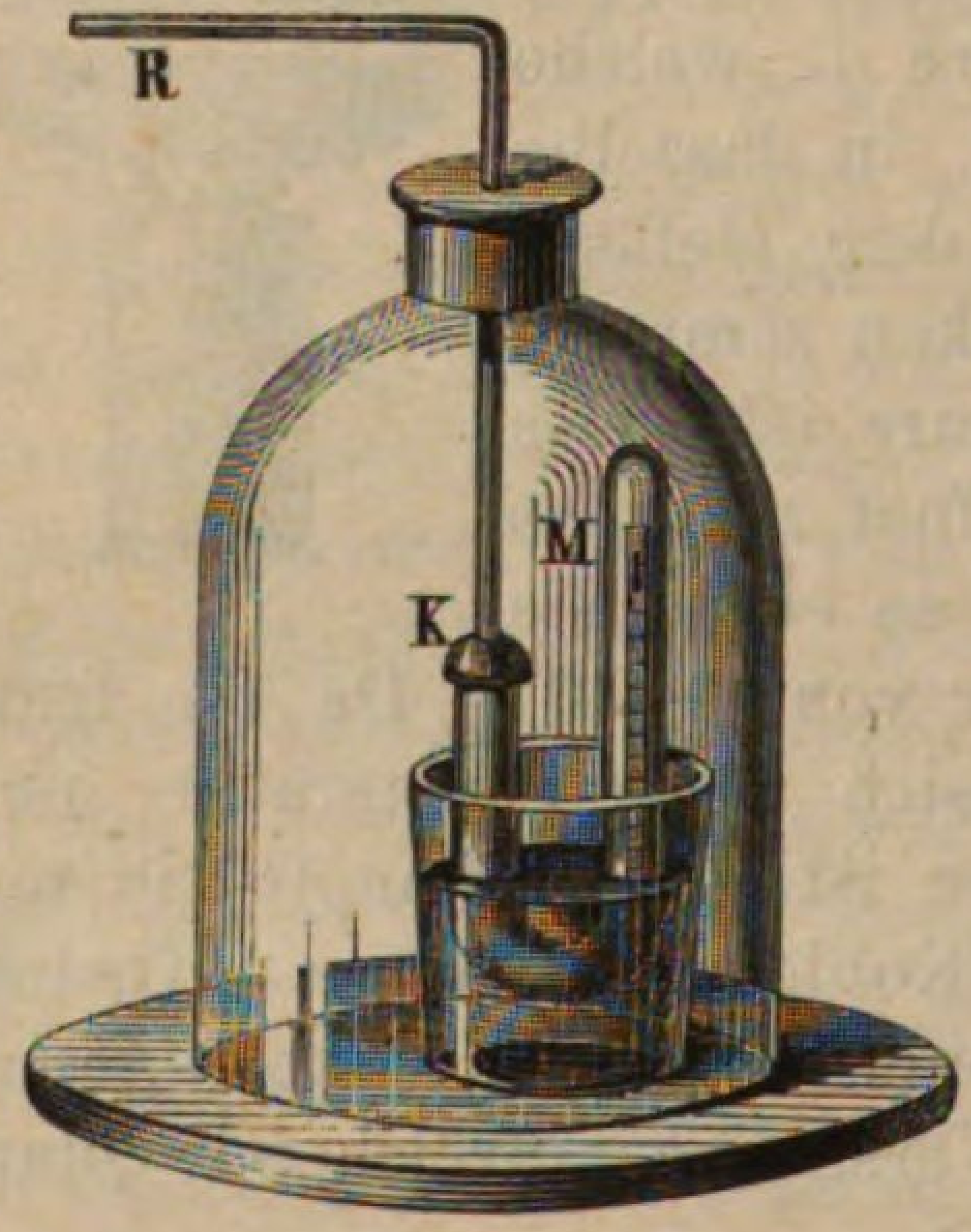
Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
721^{mm}	—78° C.	188^{mm}	—87° C.	61^{mm}	— 99° C.
493	—80	137	—91	35	—107
239	—85	86	—95	30	—110.

1) *Faraday*, Philosophical Transactions for 1845. Poggend. Ann. Ergänzungsband II.

Mit Hülfe eines solchen Bades von fester Kohlensäure und Aether gelang es Faraday an freier Luft, also lediglich durch Abkühlung Cyan, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und selbst Kohlensäure flüssig zu erhalten. Zu dem Ende brachte er U-förmig gebogene Glasröhren, deren Enden in feine Spitzen ausgezogen waren, so in die Kältemischung, dass nur die Enden derselben aus der Mischung hervorsahen, und trieb mit einer Druckpumpe einen continuirlichen Strom dieser Gase in die Röhre hinein. In der nach unten gerichteten Biegung der Röhren sammelte sich dann die Flüssigkeit an, zum Beweise, dass bei -78^0 der Druck einer Atmosphäre bereits das Maximum der Spannkraft dieser Substanzen übertraf. Indem Faraday nun zugleich starke Abkühlung und verstärkten Druck anwandte, gelang es ihm alle Gase flüssig zu machen ausser dem Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Wasserstoff und Kohlenoxydgas, also von allen Gasen ausser diesen den Nachweis zu liefern, dass sie Dämpfe seien, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen weit von dem Punkte ihrer Condensation entfernt sind.

Der von Faraday zu diesen Versuchen angewandte Apparat ist seinen wesentlichen Theilen nach folgender (Fig. 115). Die Gase wurden zunächst unter einem Drucke von circa 10 Atmosphären in einem Reservoire angesammelt, und dann aus diesem mit einer Druckpumpe durch eine lange Röhre von Kupfer *R* (Fig. 115), welche erst eine lange Strecke horizontal ging und dann, vertical nach unten gebogen, durch den Messingdeckel in eine Luftpumpenglocke eintrat, in ein U-förmiges dickwandiges Glasrohr hineingepumpt, welches bei *K* an die Kupferröhre angekittet war. Die Biegung der Glasröhre tauchte in das Kältegemisch von fester Kohlensäure und Aether, in dieser wurde also das Gas condensirt. In der Glasröhre war ein Manometer *M* befestigt; dasselbe bestand einfach aus einer unten geschlossenen mit Luft gefüllten Glasröhre, welche in gleiche Volume getheilt war, und in welcher sich ein Quecksilberindex befand, welcher die Luft absperrte. Aus der Stellung des Quecksilberindex und somit der Volumverkleinerung der abgesperrten Luft erhielt man dann den Druck, unter welchem die Flüssigkeit im Innern des Apparates stand. Dieser Druck wurde ausgeübt von dem über der Flüssigkeit stehenden, nicht flüssigen Gase, er verhinderte dieselbe am Verdampfen; er gibt also an, unter welchem Drucke bei der Temperatur der Kältemischung das Gas flüssig wird, er gibt also das Maximum der Spannkraft der Dämpfe dieser Flüssigkeiten bei der Temperatur, in welcher sie sich befanden, in ganz änlicher Weise, wie wir die Spannkraft der Dämpfe aus den gewöhnlichen Flüssigkeiten erhielten. Auf diese Weise hat Faraday für die liqueficirten Gase die Spannkräfte zwischen ziemlich weiten Temperaturgrenzen gemessen. Folgende Tabelle enthält eine Anzahl seiner Beobachtungen.

Fig. 115.



Temperatur	Spannkräfte in Atmosphären von					
	Oelbild. Gas	Kohlensäure	Stickstoffoxydul	Chlorwasserstoff	Schwefelwasserst.	Arsenwasserstoff
°C.						
— 87,2	—	—	1,0	—	—	—
— 78,9	—	1,2	1,4	—	—	—
— 73,3	9,3	1,8	1,8	1,8	1,0	—
— 67,8	10,3	2,8	2,3	2,4	1,2	—
— 62,2	11,3	3,9	3,1	3,1	1,3	—
— 56,7	12,5	5,3	4,1	4,0	1,6	1,1
— 51,1	13,9	7,0	5,4	5,1	1,9	1,4
— 45,5	15,4	8,9	6,9	6,3	2,4	1,8
— 40,0	17,0	11,1	8,7	7,7	2,9	2,3
— 34,4	18,9	13,5	10,9	9,2	3,5	2,8
— 28,9	21,2	16,3	13,3	10,9	4,2	3,5
— 23,3	23,9	19,4	16,1	12,8	5,1	4,3
— 17,8	27,2	22,8	19,3	15,0	6,1	5,2
— 12,2	31,7	26,8	22,9	17,7	7,2	6,2
— 6,7	36,8	30,7	26,8	21,1	8,4	7,4
— 1,1	42,5	37,2	31,1	25,3	9,9	8,7
+ 4,4	—	—	—	30,7	11,8	10,0

Später hat Regnault[1]) die Spannungen der gesättigten Dämpfe einer Anzahl flüssiger Gase genauer verfolgt, indem er die Temperaturen mit dem Luftthermometer mass, und bei den Manometerangaben die Abweichung der Luft vom Mariotte'schen Gesetze berücksichtigte.

Auch für die gesättigten Dämpfe der flüssigen Gase fand Regnault, dass ihre Spannungen sich durch die Biot'sche Formel wiedergeben lassen,

$$\log S = a + b\alpha^t + c \,.\, \beta^t,$$

worin a, b, c, α, β 5 Constanten, und t die für die verschiedenen Gase von verschiedenen Punkten der Skala an gerechnete Temperatur in Graden der Celsius'schen Skala bedeuten.

Wir begnügen uns mit der Angabe der Constanten für einige Gase.

Ammoniak, $t = T^0\, C + 22$. Unters. von — 22 bis + 82.

$a = 11{,}5043330$ $\qquad \log \alpha = 0{,}0003986 - 1$

$b = -\ 7{,}4503520$ $\qquad \log \beta = 0{,}0060271 - 1.$

$c = -\ 0{,}9499674.$

Schwefelwasserstoff $t = T^0\, C + 28$. Unters. von — 28 bis + 68.

$a = 5{,}5881602$ $\qquad \log \alpha = 0{,}0033073 - 1$

$b = -\ 2{,}071869$ $\qquad \log \beta = 0{,}0420260 - 1.$

$c = 0{,}0145224$

1) *Regnault,* Mémoires de l'Acad. T. XXVI.

Kohlensäure $t = T^0\, C + 26$. Unters. von — 26 bis + 42.

$a =$	5,6771989	$\log \alpha = 0{,}0052911 - 1$
$b =$	— 2,2651888	$\log \beta = 0{,}0089594 - 1$.
$c =$	0,6888035	

Stickstoffoxydul $t = T^0\, C + 26$. Unters. von — 26 bis + 40.

$a =$	9,2420206	$\log \alpha = 0{,}0008549 - 1$.
$b =$	— 5,0562070	

Wie die Kohlensäure, so ist es Faraday gelungen, einen grossen Theil der übrigen flüssig gemachten Gase als feste Körper darzustellen und, wie zum Theil vor ihm schon Bunsen, zu zeigen, dass die festen Gase ebenso einen constanten Schmelzpunkt haben, wie die Körper, welche in höhern Temperaturen geschmolzen werden. So bestimmte Faraday die Schmelztemperaturen für folgende Substanzen:

Cyan	— 35° C.	Schweflige Säure . .	— 76° C.
Jodwasserstoff . . .	— 51° „	Schwefelwasserstoff .	— 86° „
Kohlensäure	— 58° „	Bromwasserstoff . .	— 88° „
Euchlorin	— 60° „	Stickoxydul	— 105° „
Ammoniak	— 75° „		

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Chlorwasserstoff, ölbildendes Gas und einige andere, welche Faraday in flüssigem Zustande herstellen konnte, gelang es nicht zum Erstarren zu bringen.

Eine merkwürdige Erscheinung zeigt sich bei der Kohlensäure, nämlich, dass der Siedepunkt derselben niedriger liegt als der Gefrierpunkt, wenn wir auch hier als den Siedepunkt jene Temperatur bezeichnen, bei welcher die Spannung des Dampfes gleich derjenigen einer Atmosphäre ist.

Durch die Versuche von Faraday ist es somit wohl zweifellos festgestellt, dass die Gase von den Dämpfen nicht verschieden sind, dass die Gase Dämpfe sind, welche sehr weit von ihrem Condensationspunkt entfernt sind. Denn wenn es auch nicht gelang, einige Gase flüssig zu machen, so sind wir doch berechtigt, dies nicht in einer besondern Eigenschaft der Gase, sondern in der Unzulänglichkeit der angewandten Mittel, nicht hinreichend erniedrigter Temperatur und zu schwachen Drucken begründet zu finden. Die Gasform ist daher ebenso nur ein Zustand der Körper, welcher, wie der flüssige und feste, abhängt von der Temperatur und dem Drucke, unter welchem die Körper stehen.

Dieser Schluss ist auf das sicherste durch die interessanten Versuche von Andrews bestätigt worden[1]), der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen in Glasgefässen comprimirte, so dass er das Verhalten des Gases in allen von ihm angewandten Drucken beobachten konnte. Als Gefässe benutzte er starkwandige oben geschlossene, unten an ihrem etwas erweiterten Ende offene capillare Glasröhren. Dieselben waren, nachdem sie mit

1) *Andrews*, Philosophical Transactions of London Royal Soc. for 1869. Part. II. Poggend. Ann. Erg. Bd. V.

Gas gefüllt worden, mit ihrem offnen Ende in cylindrische Quecksilbergefässe gesetzt, so dass der capillare Theil des Rohres in der Verlängerung der Cylinderaxe aus dem Gefässe hervorragte. Zu dem Zwecke waren die Röhren in massive ringförmige Messingstücke fest eingekittet, mit welchen sie auf das obere Ende des cylindrischen Quecksilbergefässes fest und durch zwischen gelegte Lederringe luftdicht aufgeschraubt werden konnten. Durch den Boden des auf einem massiven Stative befestigten Quecksilbergefässes führte eine stählerne lange Schraubenspindel, welche, wenn sie mehr und mehr in das Gefäss eindrang, einen Druck bis zu mehr als 100 Atmosphären bewirken konnte, da das Quecksilber des ganz gefüllten Gefässes nur in das capillare Rohr entweichen konnte. Der Druck, welchem auf diese Weise die in dem capillaren Rohre enthaltene Kohlensäure ausgesetzt wurde, konnte annähernd durch die Volumverminderung der Luft in einer ganz ebenso eingerichteten Röhre gemessen werden, deren Quecksilbergefäss mit demjenigen, welches das Kohlensäurerohr enthielt, in Verbindung stand. Um die Temperatur der Kohlensäure constant zu erhalten, war die sie enthaltende Capillarröhre mit einem Glascylinder umgeben, durch welchen ein constanter Strom von Wasser bestimmter Temperatur hindurchgeführt werden konnte.

Bei diesen Versuchen ergab sich, dass bei Temperaturen unter 31^0 die Kohlensäure das früher für die condensirbaren Gase beschriebene Verhalten zeigte. Die Volumverminderung nahm von einem gewissen Drucke an plötzlich sehr rasch zu, während ein Theil der Kohlensäure flüssig wurde, wobei man die Grenze der flüssigen und gasförmigen Säure deutlich erkennen konnte; schraubte man dann den Stempel weiter hinein, so nahm das Volumen der Kohlensäure ohne merkliche Zunahme des Druckes ab, bis alle Kohlensäure flüssig war, und dann konnte man weiter mit zunehmendem Drucke noch eine kleine Compression der flüssigen Kohlensäure erhalten. Folgende Tabelle enthält eine Versuchsreihe, bei der die Kohlensäure die Temperatur 13^0,1 hatte. Die mit p überschriebene Columne enthält den Druck in der oben angegebenen Weise bestimmt in Atmosphären, die mit v beschriebene die Volumina der Kohlensäure jenes bei 760^{mm} Druck gleich 1000 gesetzt. Im Zwischenzustande, wo noch nicht alle Kohlensäure flüssig geworden ist, bedeutet selbstverständlich v die Summe der gasförmigen und flüssigen Säure.

Temperatur 13^0,1

p	v	p	v
47,50	13,13	49,45	2,91
48,76	12,44	49,63	2,60
48,89	12,36	50,15	2,16
49,00	9,44	50,38	2,12
49,08	7,00	54,56	2,08
49,15	5,21	75,61	1,99
49,28	3,72	90,43	1,96.

Man sieht somit, dass, während der Druck von 48,9 auf 50 stieg, die ganze Masse flüssig geworden war; theoretisch hätte der Druck hier ganz

constant sein sollen, dass er etwas zunimmt liegt wesentlich darin, dass die Kohlensäure noch eine ganz geringe Menge, etwa 0,002 Luft enthielt.

Aehnlich war das Verhalten der Kohlensäure bei 21^0,5; ganz anders aber sobald die Temperatur 31^0 überstieg, es trat bei keinem Drucke eine plötzliche Verminderung des Volumens bei fast constant bleibendem Drucke ein, und demzufolge trat auch kein Flüssigwerden der Kohlensäure ein, es liess sich in der Röhre nie eine flüssige Schicht von einer gasförmigen unterscheiden, die Kohlensäure schien gasförmig zu bleiben, selbst wenn ihr Volumen nicht mehr grösser war, als es im flüssigen Zustande gewesen wäre, und wenn ihre Compressibilität sehr klein war. In folgender Tabelle ist der Gang der Compression der Kohlensäure bei 35^0,5 und bei 48^0,1 angegeben.

Temperatur 35,5			Temperatur 48,1		
p	v	pv	p	v	pv
56,8	12,07	685,57	62,60	11,57	724,28
59,34	11,24	666,98	68,46	10,06	688,70
62,15	10,37	644,49	75,58	8,49	641,67
65,23	9,43	615,11	84,35	6,81	564,42
68,66	8,45	580,17	95,19	5,04	479,55
72,45	7,40	536,13	109,40	3,35	366,40
76,58	6,20	474,79			
81,28	4,38	355,00			
86,60	2,84	245,94			
89,52	2,68	239,91			
92,64	2,58	239,01			
99,57	2,43	241,95			
107,60	2,30	247,48.			

Diese beiden Tabellen lassen erkennen, dass mit steigender Temperatur das Verhalten der Kohlensäure sich mehr und mehr demjenigen der permanenten Gase nähert, sie beweisen, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur die Kohlensäure ebenso wenig durch Druck allein flüssig werden kann, wie die sogenannten permanenten Gase, und das Verhalten der Kohlensäure bei 35^0,5 in den höchsten Drucken lässt erkennen, dass bei zunehmenden Drucken auch hier wie bei den permanenten Gasen nach den Versuchen von Natterer und Cailletet[1]) die Compression langsamer wächst als der Druck. Wir werden daraus schliessen, dass die sogenannten permanenten Gase nur deshalb durch Compression nicht flüssig werden können, weil selbst die niedrigsten der von uns erreichbaren Temperaturen noch oberhalb der von Andrews sogenannten kritischen Temperatur liegen, welche bei der Kohlensäure 31^0 beträgt.

Ebenso wie bei der Kohlensäure hat sich auch für eine Anzahl von Dämpfen aus Flüssigkeiten die kritische Temperatur erkennen lassen. Schon die im vorigen Paragraphen besprochene Beobachtung von Cagniard de la

1) Man sehe im I. Band p. 375 ff.

Tour ergibt, dass Aethyläther oberhalb einer gewissen Temperatur, welche darnach bei 187° liegen würde, nicht mehr flüssig sein kann, da er oberhalb dieser Temperatur bei allen Drucken gasförmig blieb. Genauer ist diese kritische Temperatur von Avenarius[1]) für Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff ($C_2\,Cl_8$) und Aceton bestimmt worden. Diese Flüssigkeiten wurden in grössern oder geringern Quantitäten in hermetisch verschlossene Glasröhren gefüllt, und es zeigte sich, dass unabhängig von der Menge der eingeschlossenen Flüssigkeit oberhalb einer für jede Flüssigkeit ganz bestimmten Temperatur in den Röhren sich nur mehr Dampf befand. Da nun mit der grössern Menge der Flüssigkeit der Druck der eingeschlossenen Dämpfe jedenfalls wächst, so folgt, dass die Temperatur, bei welcher die betreffenden Substanzen nur mehr in Dampfform existiren können, von dem Drucke unabhängig ist, somit dass oberhalb einer gewissen Temperatur die Dämpfe nicht mehr durch Druck condensirt werden können, dass sie sich also verhalten, wie die permanenten Gase.

Diese kritischen Temperaturen fand Avenarius

für Schwefelkohlenstoff	gleich	276°,1
„ Aethyläther	„	196°,2
„ Chlorkohlenstoff ($C_2\,Cl_8$)	„	292,5
„ Aceton	„	246,1.

Dass in der That eine solche kritische Temperatur existiren muss, ergibt sich aus der mechanischen Wärmetheorie in Verbindung mit den Regnault'schen Beobachtungen über Verdampfungswärme. Die kritische Temperatur muss jene sein, bei welcher zur Ueberführung der Körper aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand keine innere Arbeit mehr zu leisten ist, bei welcher also in Folge der Lebhaftigkeit der Wärmebewegung die Moleküle sich nicht mehr dauernd in ihren gegenseitigen Anziehungssphären befinden. Die Temperatur ist also jene, für welche die im §. 77 mit ϱ bezeichnete innere Verdampfungswärme

$$\varrho = \lambda - Apu = Au\left(T\frac{dp}{dt} - p\right)$$

gleich Null wird, denn diese Wärme ist die zu der innern Arbeit bei der Verdampfung verwandte. Die aus den Beobachtungen von Regnault über Dampfspannungen und Verdampfungswärmen abgeleiteten Werthe für ϱ nehmen nun in der That mit steigender Temperatur stetig ab[2]), und zwar im Allgemeinen um so mehr, je höher die Temperatur steigt, sie weisen also entschieden darauf hin, dass bei einer bestimmten Temperatur $\varrho = 0$ wird. Die Temperaturen, welche man aus den Regnault'schen Gleichungen für λ und den von Zeuner mit Hülfe derselben berechneten Werthe von ϱ erhält aus der Bedingung $\varrho = 0$, stimmen allerdings mit den von Avenarius beobachteten nicht überein, man erhält z. B. für Aethyläther $t = 283^0$ anstatt 196°, für Schwefelkohlenstoff 333° statt 276°. Avenarius hat des-

1) *Avenarius*, Poggend. Ann. CLI. p. 303.

2) Man sehe die von *Zeuner* berechneten Tabellen in der 2. Auflage seiner Grundzüge der mechan. Wärmetheorie. Leipzig 1866.

halb die Regnault'schen Beobachtungen der Verdampfungswärmen durch neue Interpolationsformeln darzustellen gesucht, und es ist ihm auch gelungen für die 4 von ihn untersuchten Flüssigkeiten Gleichungen für λ aufzustellen, welche die Regnault'schen Beobachtungen für die Verdampfungswärmen annähernd so gut darstellen als die §. 77 angegebenen Formeln, und welche dann die kritische Temperatur annähernd dort ergeben, wo er sie beobachtet hat. Da indess die kritischen Temperaturen weit ausserhalb der Grenzen von Regnault's Beobachtungen liegen, so hat diese Uebereinstimmung nur geringe Bedeutung, und sie kann nicht Veranlassung sein die Gleichungen von Avenarius an die Stelle der sich den Beobachtungen besser anschliessenden Gleichungen von Regnault zu setzen.

Jedenfalls beweisen diese Beobachtungen die Richtigkeit unseres vorhin aufgestellten Satzes, dass die Verschiedenheit der Aggregatzustände nur durch Druck und Temperatur bedingt ist, dass alle Körper bei hinreichend hoher Temperatur in den gasförmigen, bei hinreichend tiefer in den festen Zustand übergehen. Permanente Gase sind Dämpfe oberhalb der kritischen Temperatur, und deshalb ist der Vorschlag von Andrews ganz passend, die Körper des dritten Aggregatzustandes unterhalb der kritischen Temperatur Dämpfe, oberhalb derselben Gase zu nennen. Ein Gas ist dann allein durch Druck nicht condensirbar.

§. 81.

Dichtigkeit des Wasserdampfes in der Luft. Wir haben früher schon erwähnt, dass eine Flüssigkeit, welche an freier Luft steht, allmählich verdunstet, indem der an der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildende Dampf durch die Luft diffundirend sich verbreitet. Wie Regnault nachgewiesen hat, ist die Spannkraft des Dampfes in der Luft fast genau gleich der Spannung desselben bei gleicher Temperatur im Vacuum. Daraus folgt, dass eine Flüssigkeit von ihrer Oberfläche so lange Dampf aussenden muss, bis ihre Umgebung mit Dampf von solcher Spannung erfüllt ist, wie sie der Temperatur der Flüssigkeit entspricht, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ebenso grosser Dampfdruck lastet, als er bei gleicher Temperatur in dem Barometer auf die Oberfläche der Flüssigkeit drückt. Die Verdunstung wird um so stärker sein, je weniger Dampf in der Umgebung der Flüssigkeit sich befindet und je höher die Temperatur der Flüssigkeit oder je stärker die Spannung des Dampfes der Flüssigkeit ist.

Dalton hat dies durch eine Anzahl Versuche bewiesen[1]. Eine mit Wasser gefüllte und gewogene flache Schale wurde an der Luft aufgestellt und nach einer bestimmten Zeit wieder gewogen, der Gewichtsverlust ergab dann die Menge des in der Zeit verdampften Wassers.

Zu gleicher Zeit bestimmte er dann die Temperatur des Wassers, welche während der Dauer des Versuches constant erhalten wurde, und nach sofort zu erwähnenden Methoden den Feuchtigkeitsgehalt der Luft, das heisst die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Menge des in einer gegebenen Zeit verdunsteten

1) *Dalton*, Gilbert's Ann. Bd. XV.

Wassers proportional war der Differenz zwischen dem Maximum der Spannkraft des Dampfes bei der Temperatur des Wassers und der Spannkraft des Dampfes, welcher bereits in der Luft vorhanden war. Ueberdies war die Menge des verdampften Wassers proportional der Grösse der freien Oberfläche des Wassers, wie es vorauszusehen war, und umgekehrt proportional dem Drucke der Luft. Letzteres folgt auch aus den Versuchen von Regnault, über die Spannkraft der Dämpfe in mit Luft gefüllten Räumen, da sich zeigte, dass durch den Druck der Luft die Bildung der Dämpfe verzögert wird.

Die Verdunstung ist ferner in ruhender Luft weit geringer als in bewegter. Der Grund dieser Erfahrung ist unmittelbar klar; in ruhender Luft kann sich der gebildete Dampf nur durch Diffusion verbreiten, und da diese nur sehr langsam vor sich geht, wird sich bald über der Flüssigkeit eine Luftschicht gebildet haben, welche fast mit Dampf gesättigt ist und von da an wird in einer bestimmten Zeit nur so viel Flüssigkeit verdunsten, als in derselben Zeit Dampf durch Diffusion sich in der umgebenden Luft verbreitet. Wenn dagegen die Luft bewegt ist, so wird die mit Dampf gesättigte Schicht von der Oberfläche der Flüssigkeit fortgeführt und durch andere ersetzt, welche nur die überhaupt in der Luft verbreitete Dampfmenge besitzen, die Verdunstung wird daher immer in der gleichen Stärke vor sich gehen[1]).

Da nun unsere Atmosphäre mit ausgedehnten Wasserflächen in Berührung ist, so muss nach diesen Gesetzen der Verdunstung in derselben stets eine gewisse Menge Wasserdampf vorhanden sein, welche theils durch Diffusion, theils durch die Bewegung der Luft auch nach solchen Orten sich hin verbreitet, welche nicht direkt mit Wasser in Berührung sind. Wir haben bei der Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum auf diese Dampfmenge Rücksicht genommen, indem wir unter Voraussetzung, dass man die Spannkraft des Wasserdampfes kenne, das Gewicht des in einem gegebenen Raume vorhandenen Dampfes berechneten. Wir nahmen bei dieser Berechnung an, dass die Dichtigkeit des Dampfes constant und zwar gleich 0,623 sei. Da wir nun sahen, dass die Dichtigkeit des Dampfes nur constant ist, wenn der Dampf hinlänglich weit von seinem Sättigungspunkte entfernt ist, so haben wir zunächst noch zu untersuchen, ob die damals gemachte Annahme über die Dichtigkeit der Dämpfe in der Luft genau ist.

Regnault hat diese Frage untersucht[2]) und nachgewiesen, dass man diese Annahme ohne merkliche Fehler für alle in unseren Gegenden vorkommenden Temperaturen selbst dann machen darf, wenn die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Zu dem Ende bestimmte er direkt durch Wägung die Menge des Wasserdampfes, welche in einer künstlich bei bestimmter Temperatur gesättigten Luft vorhanden war und verglich mit der so gefundenen Menge jene, welche die Rechnung unter Voraussetzung der constanten Dichtigkeit 0,623 ergab.

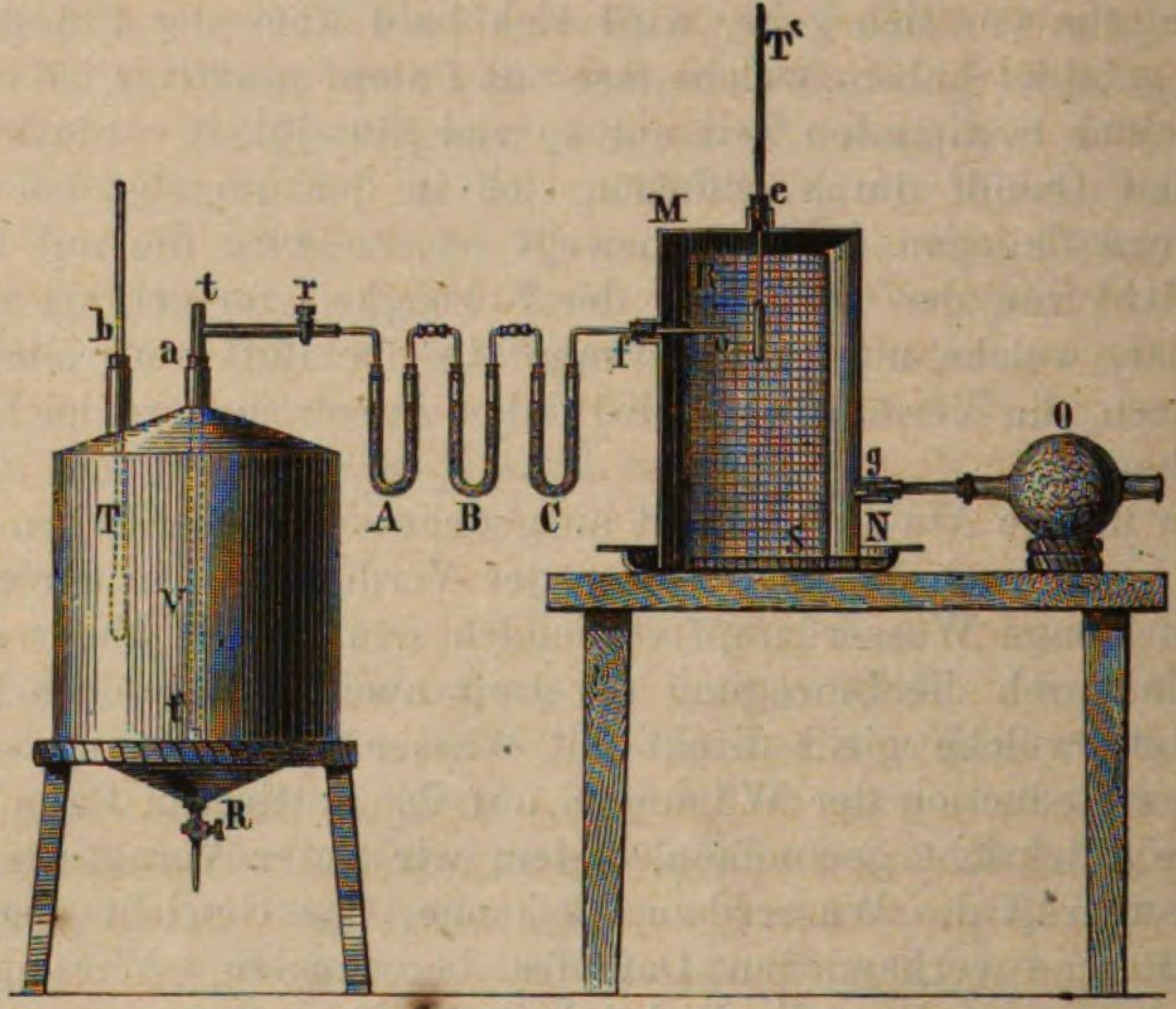
---

1) Die von *Dalton* aufgestellten Sätze über Verdampfung sind nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit, wie Stefan in einer ausführlichen Untersuchung über die Verdampfung nachgewiesen hat. Berichte der Wiener Akademie Bd. LXVIII. (November 1873). Ein näheres Eingehen auf diese interessanten Versuche würde uns hier zu weit führen.

2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.

Die Methode der Versuche war dieselbe, welche schon früher Brunner und Schmeddink zur Bestimmung des in einem gegebenen Luftvolumen enthaltenen Wasserdampfes angewandt hatten; ein gemessenes Luftvolumen wird durch Röhren getrieben, welche Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthalten. Die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit wird dann von diesen Substanzen absorbirt, und die Gewichtszunahme der Röhren gibt direkt die in dem gemessenen Luftvolumen enthaltene Feuchtigkeitsmenge. Um die Luft vollständig mit Feuchtigkeit zu sättigen, wandte Regnault den Apparat Fig. 116 an. Der durch den Ausfluss des

Fig. 116.



Wassers aus dem Aspirator V erzeugte Luftstrom durchdringt zunächst die mit nassem Schwamme lose angefüllte Glaskugel O und tritt dann durch das Rohr Og unter eine Glocke M, welche in einer mit Wasser gefüllten Schale N steht. In der Glocke befindet sich ein cylinderförmiges Drahtnetz RS, welches mit dünnem Leinenzeug bedeckt ist, das dadurch immer feucht erhalten wird, dass es ebenfalls in das Wasser der Schüssel N taucht. Die Röhre of, durch welche der Luftstrom dann zunächst in die Trockenröhren tritt, um durch diese in den Aspirator zu gelangen, reicht bis in das Innere des Drahtcylinders, so dass alle in den Aspirator tretende Luft das feuchte Leinen durchdrungen hat und in demselben ganz vollständig mit Dampf gesättigt wird. Die Temperatur, für welche die Luft dann gesättigt ist, ist diejenige der Glocke, dieselbe wird durch das Thermometer T' bestimmt.

Die Luft gibt dann in den Trockenröhren C, B ihre Feuchtigkeit vollständig ab, und die Gewichtszunahme der Röhren gibt direkt die Mengen des in dem Luftstrom enthaltenen Dampfes. Um das Volumen dieses Dampfes zu erhalten, muss man dasjenige der durch die Röhre gegangenen Luft bestimmen. Man erhält dasselbe aus dem bekannten Volumen v_0 des Aspirators bei 0^0 folgendermaassen. Ist die Temperatur des Aspirators

gleich t, und der Ausdehnungscoefficient des Metalles, aus welchem er gefertigt ist, gleich β, so ist das Volumen der in ihm eingeschlossenen Luft am Ende des Versuches gleich $v_0(1 + \beta\, t)$. Diese Luft ist vollständig für die Temperatur t mit Wasserdampf gesättigt; ist daher der Druck der im Apparate vorhandenen Luft, gemessen durch die Höhe des Barometers, gleich p und die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur t gleich s, so steht die Luft in dem Apparate unter einem Drucke $p - s$. In der Glocke, also dort wo die Luft mit Dampf gesättigt wurde, sei nun die Temperatur t' gewesen, die Spannkraft des Wasserdampfes, welche dieser Temperatur entspricht, gleich s', so stand die Luft dort unter dem Drucke $p - s'$. Das Volumen Luft, welches in dem Aspirator unter dem Drucke $p - s$ bei der Temperatur t gleich $v_0\,(1 + \beta t)$ ist, war daher, als es mit Wasserdampf gesättigt wurde, unter dem Drucke $p - s'$ und bei der Temperatur t' gleich

$$v = v_0\,(1 + \beta\, t)\,\frac{p - s}{p - s'}\,\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t}.$$

Dieses Luftvolumen war bei der Temperatur t' ganz mit Wasserdampf von der Spannung s' gesättigt, dieses Volum ist demnach auch dasjenige des Dampfes, welcher in den Trockenröhren condensirt ist und dessen Gewicht, gleich π, die Gewichtszunahme der Trockenröhren ergab. Bezeichnen wir nun mit δ die Dichtigkeit des Dampfes, mit ω das Gewicht von einem Cubikcentimeter Luft von 0^0 und unter 760^{mm} Druck, so wird das Gewicht dieses Volumen Dampfes gegeben sein durch die Gleichung

$$\pi = v\,\delta\,\omega\,\frac{s'}{760}\,\frac{1}{1 + \alpha\, t'} = v_0\,(1 + \beta\, t)\,\frac{p - s}{p - s'}\,\frac{1}{1 + \alpha\, t}\,\delta\,\omega\,\frac{s'}{760}.$$

Wenn es gestattet ist, unter diesen Verhältnissen die Dichtigkeit des Wasserdampfes in der Luft als constant anzusehen, so muss das so berechnete Gewicht π, wenn $\delta = 0{,}623$ gesetzt und s' aus den Spannkraftstabellen entnommen wird, mit dem direkt gefundenen Gewichte des Wasserdampfes übereinstimmen. Dass das in der That der Fall ist, zeigen folgende aus der Regnault'schen Versuchstabelle entnommene Zahlen.

Temperatur		Barometerstand	Gewicht des Dampfes		Unterschied
des Aspirator t	der Glocke t'	p	beobachtet	berechnet	
°C.	°C.	Mm.			
7,97	0,00	740,83	0,272	0,2722	0,000
6,14	5,85	752,38	0,424	0,4236	0,000
7,10	7,53	754,51	0,472	0,4736	— 0,002
13,40	12,88	765,76	0,653	0,6598	— 0,007
14,49	14,38	757,60	0,721	0,7248	— 0,004
20,19	18,93	762,02	0,941	0,9423	— 0,001
22,89	20,57	751,75	1,010	1,0133	— 0,003
22,65	22,44	761,96	1,130	1,1414	— 0,011
24,50	24,93	752,05	1,342	1,3456	— 0,004
25,91	25,91	761,21	1,382	1,3919	— 0,010
26,89	26,74	758,20	1,442	1,4500	— 0,008

Wie man sieht, sind die berechneten Zahlen höchstens nur um 0,01 des Gesammtwerthes in jedem Falle grösser als die direkt beobachteten; es kann dies seinen Grund darin haben, dass als Spannkräfte s und s' diejenigen genommen sind, welche im leeren Raum des Barometers beobachtet wurden. Die Spannkräfte in der Luft sind um ein Geringes kleiner, wie wir sahen; eine sehr geringe Verkleinerung der Werthe s und s' genügt, um die berechneten Zahlen mit den beobachteten übereinstimmend zu machen.

Es folgt somit, dass wir zur Bestimmung der Dichte des Wasserdampfes in der Luft dieselbe als constant und gleich der theoretischen Dichtigkeit 0,623 setzen dürfen, wie wir es §. 16 thaten.

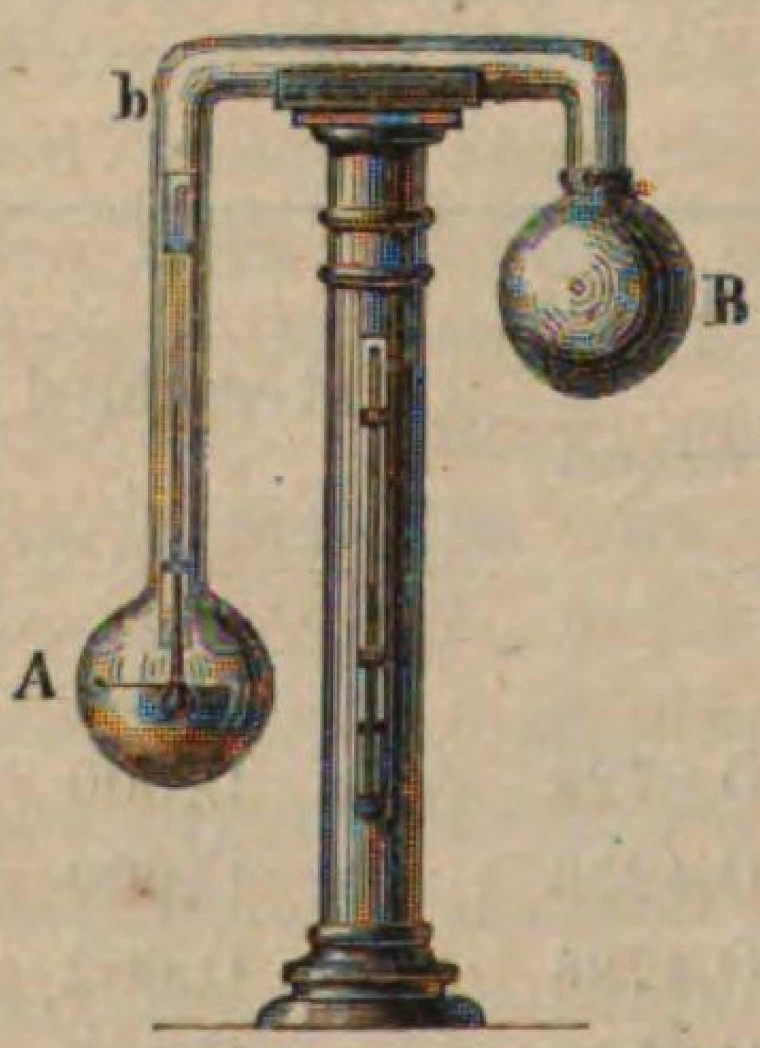
Um nun dies Gewicht des Wasserdampfes in einem gegebenen Luftvolumen unter gewöhnlichen Umständen zu bestimmen, bedarf es, wenn man nicht die eben angeführte Methode anwenden will, nur der Kenntniss der Spannkraft der in der Luft vorhandenen Dämpfe, da man dann aus der Temperatur derselben sofort das Gewicht berechnen kann, nach der Gleichung

$$\pi = v \cdot \delta \cdot \omega \cdot \frac{s}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Es gibt nun vorzugsweise zwei Methoden, welche dazu dienen, die Spannkraft des Wasserdampfes in der Luft zu bestimmen; die eine dieser Methoden bestimmt die Temperatur, für welche die Luft bei der vorhandenen Wassermenge mit Wasserdampf gesättigt wäre, die andere berechnet die Spannkraft des Dampfes aus der beobachteten Abkühlung eines befeuchteten Thermometers.

Der verbreitetste Apparat, um nach der ersten Methode die Spannkraft der Wasserdämpfe in der Luft zu bestimmen, ist das Daniell'sche Hygrometer[1]). Dasselbe besteht (Fig. 117) aus zwei Kugeln A und B, welche durch eine weite zweimal gebogene Röhre verbunden sind. Die Kugel A ist meist von dunklem Glase und überdies noch in einem Ringe glänzend vergoldet. Dieselbe enthält Aether bis ungefähr zur Hälfte; ein sehr empfindliches Thermometer ist in der Verbindungsröhre so befestigt, dass das Gefäss sich im Mittelpunkte der Kugel befindet, und so in die obern Schichten des Aethers eintaucht. Vor dem Zuschmelzen der Kugel B ist der Apparat vollständig luftleer gemacht. Die Kugel B ist von einem feinen Gewebe, Gaze oder Battist umgeben. Um mit dem Apparate zu experimentiren, stellt man ihn dann so auf, dass man in der Kugel A, von der glänzenden Oberfläche derselben reflectirt, das Bild des hellen Himmels oder irgend eines hellen Gegenstandes sieht, und tröpfelt dann mit einer Pipette auf die Kugel B Aether. Derselbe verdampft sehr rasch und kühlt dann in Folge des Wärmeverbrauchs beim Verdampfen die Kugel B sehr stark ab. Diese Abkühlung der Kugel B bewirkt, dass sich die den Apparat erfüllenden Aetherdämpfe dort niederschlagen, und dass der Aether aus A allmählich zur

Fig. 117.



1) *Daniell,* Gilbert's Ann. Bd. LXVIII.

Kugel B hinüberdestillirt. Die Verdampfung des Aethers in A hat auch dort einen Wärmeverbrauch und allmähliche Abkühlung der Kugel A zur Folge, und nach einiger Zeit wird die Kugel A bis zu der Temperatur abgekühlt sein, bei welcher die Luft durch den effectiv in ihr vorhandenen Wasserdampf vollständig gesättigt ist. Kühlt man dann durch fortgesetztes Verdampfen die Kugel A noch weiter ab, so wird die geringste Abkühlung schon bewirken, dass in der die Kugel A umgebenden Luftschicht sich nicht mehr aller Wasserdampf halten kann; derselbe schlägt sich in Form eines feinen Thaues auf die Kugel nieder, und trübt das von der vorher glänzenden Kugel reflectirte Bild. Beobachtet man daher in dem Moment, wo der Thau auf der Kugel sich niederzuschlagen beginnt, das im Innern der Kugel angebrachte Thermometer, so erhält man darin die Temperatur, für welche die Luft mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt ist, demnach aus den Spannkraftstabellen die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes.

Das Hygrometer von Daniell in dieser einfachen Form ist indess aus mehreren Gründen nicht im Stande, vollkommen sichere Resultate zu geben. Zunächst nämlich gibt das Thermometer in der Kugel die Temperatur in den obern Schichten des die Kugel A erfüllenden Aethers an, in denen vorwiegend die Verdampfung vor sich geht; da nun aber die Flüssigkeiten schlechte Wärmeleiter sind, so wird die Temperatur hier immer etwas niedriger sein als an den Wänden der Kugel, die Temperatur, die wir beobachten, ist somit etwas niedriger als diejenige, für welche die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist.

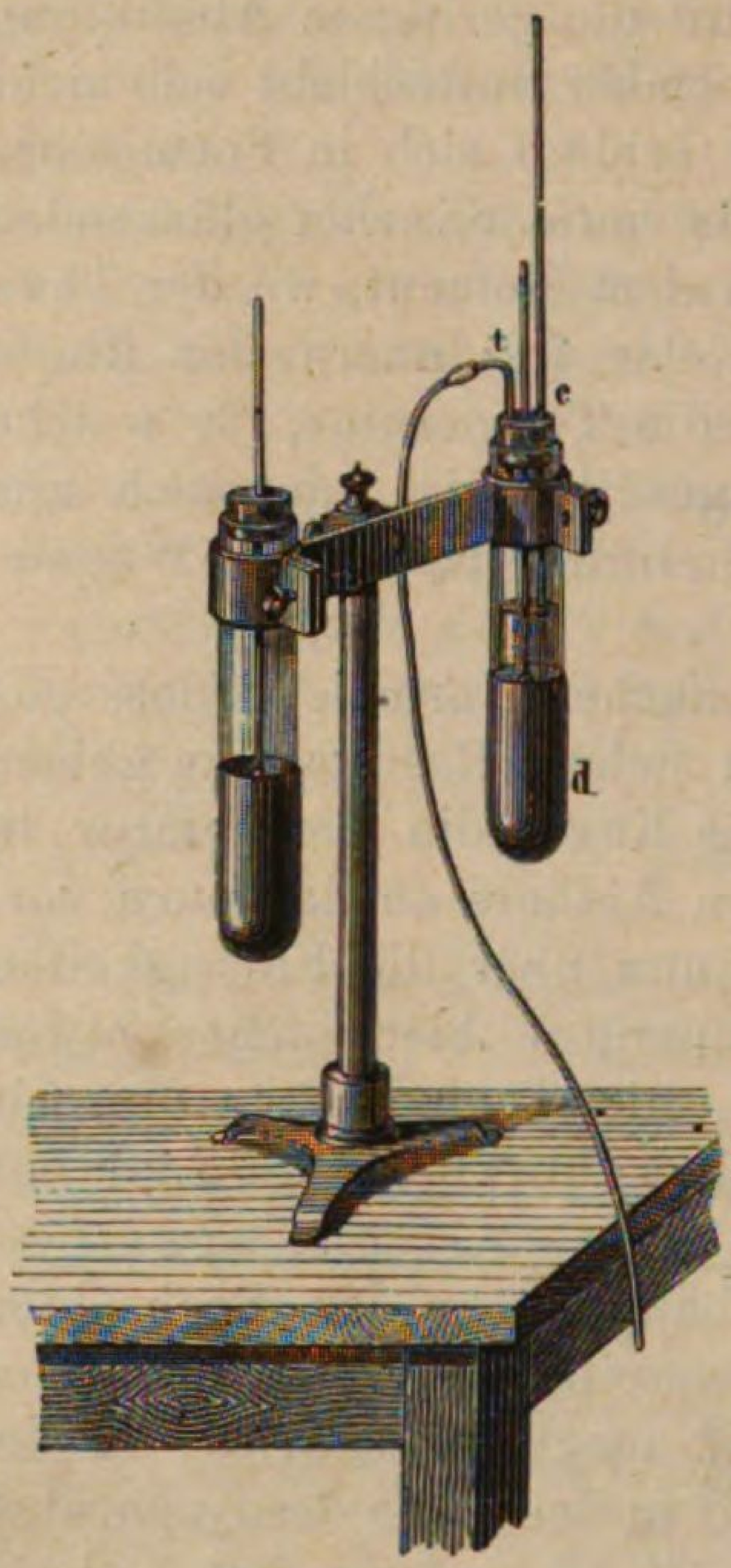
Ferner muss bei der Bestimmung des Thaupunktes der Beobachter eine längere Zeit in der Nähe des Apparates verweilen; da nun bei jedem Athemzuge eine gewisse Quantität Wasserdampf ausgehaucht wird, so ist es sicher, dass der Feuchtigkeitszustand der Luft in der Nähe des Apparates geändert wird. Ueberdies wird auch durch die Verdampfung des Aethers an der Kugel B der Feuchtigkeitszustand geändert, indem dadurch die Kugel B sehr stark abgekühlt und deshalb Wasserdampf condensirt wird, und indem andererseits der Aether niemals ganz wasserfrei ist, also beim Verdampfen immer Wasserdampf aussendet.

Döbereiner[1]) hat daher für den Apparat eine andere Form vorgeschlagen, auf welche später ebenfalls Regnault kam, welcher dieselbe dann ausführte[2]). In dieser Form sind alle jene Unbequemlichkeiten vermieden. An das eine Ende einer an beiden Enden offenen Glasröhre cd (Fig. 118) ist ein fingerhutförmiges Gefäss von sehr dünnem polirten Silberblech angesetzt, welches die Röhre unten abschliesst. Oben ist die Röhre cd mit einem dreifach durchbohrten fest anschliessenden Kork verschlossen. In der mittlern Durchbohrung des Korkes ist ein Thermometer befestigt, dessen Gefäss sich gerade in der Mitte des fingerhutförmigen Gefässes befindet; durch die zweite Durchbohrung reicht eine dünne an beiden Seiten offene Glasröhre bis fast auf den Boden des Fingerhutes; durch die dritte Durchbohrung ist die gebogene Röhre t eingeführt, welche, ebenfalls an beiden Enden offen, bis eben unter den Kork in die Röhre cd reicht. In

1) *Döbereiner*, Gilbert's Ann. Bd. LXX.
2) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XV.

diesen Apparat wird dann bis etwas über den silbernen Fingerhut Aether gefüllt, so dass das Gefäss des Thermometers vollständig von demselben umgeben ist. An das Rohr *t* wird dann ein Kautschuk- oder Bleirohr befestigt und mit diesem das Innere der Röhre *cd* mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt, welcher in einiger Entfernung von dem Apparate aufgestellt wird. Das Thermometer des Apparates wird durch ein Fernrohr beobachtet, welches neben dem Aspirator steht, so dass der Beobachter dem Hygrometer sich nicht zu nähern braucht.

Fig. 118.



Indem nun der Beobachter den Aspirator öffnet, dringt ein Luftstrom durch den im Fingerhut enthaltenen Aether; derselbe bringt den Aether zum Verdampfen und kühlt ihn so ab. Durch Reguliren des Wasserausflusses aus dem Aspirator lässt man diese Abkühlung sehr langsam und regelmässig vor sich gehen, und man kann so sehr leicht den Moment beobachten, wo der Fingerhut sich mit Thau beschlägt, indem durch das Fernrohr betrachtet der Glanz des Fingerhutes verschwindet. Man wählt nun immer ein Fernrohr mit grossem Gesichtsfelde und stellt dasselbe so weit entfernt auf, dass man zugleich den Fingerhut und das Thermometer beobachten kann. In dem Augenblicke, in welchem der Thau sich niederschlägt, beobachtet man das Thermometer. Die beobachtete Temperatur ist dann der Thaupunkt. Zur Controle schliesst man dann den Aspirator, lässt den Apparat in Folge der höhern Temperatur der Umgebung sich wieder erwärmen, und beobachtet die Temperatur, bei welcher der Thau wieder verschwindet. Man wird letztere gewöhnlich um ein Geringes höher finden als erstere, da man den Thau erst wahrnimmt, wenn er sich niedergeschlagen hat und den Fingerhut wieder glänzend sieht, wenn er verschwunden ist; das Mittel aus beiden Temperaturen wird dann genau die Sättigungstemperatur der Luft sein.

Um die Genauigkeit der Beobachtung noch zu vermehren, bringt Regnault neben dem Apparat noch einen zweiten ganz gleich eingerichteten an, der indess keinen Aether enthält und dessen Pfropfen nur eine Durchbohrung besitzt, um ein Thermometer durchzulassen. Durch das Fernrohr kann man beide Fingerhüte deutlich sehen, und durch Vergleichung beider lässt sich mit grösster Genauigkeit bestimmen, wann der eine seinen Glanz verliert oder wann er ihn wieder erhält. Zugleich dient das Thermometer in dieser Röhre dazu, die Temperatur der umgebenden Luft in unmittelbarster Nähe des Condensators zu beobachten. Wie man sieht, sind bei dieser Anordnung des Apparates alle die Fehlerquellen vermieden, welche die Zweckmässigkeit des einfachen Daniell'schen Hygrometers beeinträchtigen,

und mit einiger Uebung gelingt es leicht, schnell ein sicheres Resultat zu erhalten.

Die andere Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in der Luft beruht auf der Abkühlung, welche ein benetzter Körper in freier Luft durch den Wärmeverbrauch beim Verdampfen erfährt. Sie ist angewandt in dem Psychrometer von August[1]. Dasselbe besteht (Fig. 119) aus zwei Thermometern, welche neben einander auf einer und derselben Platte befestigt sind. Das eine der beiden Thermometer ist mit einem feinen Gewebe umhüllt, welches dadurch nass erhalten wird, dass die Enden desselben in ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäss hinabhängen, welches unter dem Thermometer befestigt ist.

Fig. 119.

Wenn die umgebende Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, so wird von der feuchten Hülle Wasser verdampfen und durch den Wärmeverbrauch beim Verdampfen das feuchte Thermometer unter die Temperatur der Umgebung abgekühlt werden. Dadurch aber, dass das Thermometer jetzt kälter ist als die Umgebung, erhält es Wärme von dieser, und zwar um so mehr, je kälter es ist, deshalb wird nach einiger Zeit das Thermometer eine constante niedrigere Temperatur anzeigen, als das trockene; nämlich dann, wenn die Wärmeabgabe beim Verdampfen gleich ist der Wärmezufuhr von aussen in Folge der niedrigern Temperatur des Thermometers. Aus der Temperaturdifferenz der beiden Thermometer lässt sich dann die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes berechnen.

Nach den im Anfange dieses Paragraphen erwähnten Beobachtungen von Dalton ist nämlich die Menge Wasser, welche von einer gegebenen Oberfläche verdampft, proportional der Differenz zwischen dem Maximum der Spannkraft S für die Temperatur der Oberfläche und der Spannkraft x des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes, ferner umgekehrt proportional dem Drucke der umgebenden Luft, welcher durch den Barometerstand B gemessen wird. Wir werden daher von der Zeit an, wo die Temperatur der feuchten Kugel constant und gleich t' geworden ist, die in der Zeiteinheit sich bildende Dampfmenge gleich setzen können

$$\frac{C}{B}(S - x),$$

worin C eine Constante und S das Maximum der Spannkraft für die Temperatur t' des feuchten Thermometers bedeutet. Die Wärmemenge, welche dieser Dampf zu seiner Bildung verbraucht, ist nun der Menge des Dampfes proportional; ist daher l die Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser beim Verdampfen verbraucht, so ist

1) *August*, Poggend. Ann. Bd. V. Psychrometertafeln. Berlin 1848.

$$\frac{C \, . \, l}{B}(S - x) = \frac{D}{B}(S - x)$$

die Wärmemenge, welche bei der Bildung des Dampfes verbraucht wird.

Ist nun die Temperatur der umgebenden Luft gleich t, die Differenz der Temperaturen des feuchten und des trockenen Thermometers $t - t'$, so erhält das feuchte Thermometer von der Luft in derselben Zeit eine gewisse Wärmemenge, welche wir der Temperaturdifferenz proportional setzen dürfen, welche also, wenn E eine Constante bedeutet, gleich ist

$$E(t - t').$$

Da die Temperatur des Thermometers constant ist, so folgt, dass die Wärmeabgabe beim Verdampfen des Wassers gleich ist der Wärmezufuhr von aussen, oder dass

$$\frac{D}{B}(S - x) = E(t - t'),$$

und daraus dass

$$S - x = \frac{E}{D}(t - t') \, . \, B = A\,(t - t') \, . \, B$$

und

$$x = S - A\,(t - t')\,B.$$

Um demnach die Spannkraft x des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes zu berechnen, bedarf es ausser den beobachteten Grössen nur der Bestimmung der Constanten A.

August hat die Constante A theoretisch durch Rechnungen, auf welche wir hier nicht eingehen, bestimmt und gefunden

$$A = 0{,}000885.$$

Mit Berücksichtigung der neuen Angaben über die diesen Rechnungen zum Grunde liegenden Beobachtungsgrössen findet Regnault[1]) durch dieselben Rechnungen

$$A = 0{,}000635.$$

Regnault hat indess darauf aufmerksam gemacht, dass die so bestimmte Constante nicht allgemein gültig sein kann, da die Rechnung keine Rücksicht darauf nimmt, ob die Luft bewegt sei oder nicht, während doch offenbar die Bewegung der Luft auf die Verdunstung von Einfluss ist. Sie könne deshalb nur für eine mässig bewegte Luft gelten, wo die Voraussetzungen der Rechnung begründet sind, dass nämlich jedesmal die mit Wasserdampf gesättigte Luftschicht, welche das feuchte Thermometer umhüllt, fortgenommen wird, die Luft aber nur so langsam sich bewegt, dass die am Thermometer vorbeistreichende Luft mit Wasserdampf gesättigt ist. In freier nur mässig bewegter Luft, welche überdies ziemlich trocken war, fand Regnault auch bei Vergleichung des Psychrometers mit dem Hygrometer, dass die nach der Formel aus der Temperaturdifferenz berechnete

---

1) *Regnault*, Ann. de chim. et de phys. III. Série. T. XV.

Spannkraft mit der am Hygrometer beobachteten übereinstimmte. Unter andern Verhältnissen, besonders in geschlossenen Räumen, war das jedoch nicht der Fall. Nach Regnault ist es deshalb, um genaue Resultate zu erhalten, nothwendig, für bestimmte Verhältnisse die Constante A durch Vergleichung zwischen dem Psychrometer und Hygrometer zu bestimmen. Durch eine Anzahl Versuche fand dann Regnault z. B., dass in sehr feuchter Luft, in welcher mehr als die Hälfte des zur Sättigung erforderlichen Wasserdampfes vorhanden ist, der Coefficient gleich wird

$$A = 0{,}000792.$$

Begnügt man sich mit einer mittlern Genauigkeit, die unter gewöhnlichen Umständen, wo die Luft nicht die Hälfte des zur Sättigung erforderlichen Wasserdampfes enthält, von der Wahrheit nicht weit entfernt ist, und sorgt man in geschlossenen Räumen durch mässige Bewegung des Apparates dafür, einen gelinden Luftstrom an der feuchten Kugel herzustellen, so genügt es nach August zu setzen

$$A = 0{,}000952.$$

Hat man nach einer dieser Methoden die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes bestimmt, so erhält man aus der Gleichung

$$\Pi = v \cdot \delta \cdot \omega \cdot \frac{s}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}$$

das Gewicht des in einem gegebenen Volumen Luft enthaltenen Wasserdampfes, und hat somit alle Grössen, welche nothwendig sind, um bei genauen Wägungen die Gewichte auf den luftleeren Raum zu reduciren.

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft hat vorzüglich ein meteorologisches Interesse, da von ihm eine grosse Anzahl von Erscheinungen in der Atmosphäre abhängen. Es würde jedoch zu weit führen, hier darauf einzugehen, es sei nur erwähnt, dass bei Barometerbeobachtungen die Spannkraft des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes in Rechnung zu ziehen ist, wenn es sich darum handelt, den Druck der trockenen Luft zu bestimmen. Derselbe ist gleich der Differenz zwischen dem Barometerstande und der Spannkraft des Wasserdampfes.

Sechstes Kapitel.

Wärmeentwicklung durch chemische Processe.

§. 82.

Wärmeerzeugung durch den Verbrennungsprocess. Von den Vorgängen im Innern der Körper, welche durch die Wärme bedingt oder mit einer Aenderung des Wärmeinhaltes verbunden sind, bleibt uns jetzt noch eine Gruppe zu betrachten übrig, nämlich die Gruppe der chemischen Vorgänge, die chemischen Verbindungen und Zersetzungen. Wir haben die-

selben indess nur von einer Seite zu betrachten, nämlich nur die Aenderungen des Wärmeinhaltes der Körper bei den stattfindenden Verbindungen und Zersetzungen, indem in Folge dieser Aenderungen jene chemischen Processe für uns die hauptsächlichste irdische Wärmequelle bilden. Nur insoweit haben diese Vorgänge ein physikalisches Interesse; die andere Seite der Frage, wie diese Vorgänge verlaufen, und wie ihr Verlauf etwa durch die Anderungen des Wärmeinhaltes bedingt werde, zu besprechen, ist Aufgabe der Chemie.

Dass jeder Vorgang, welcher die chemische Beschaffenheit einer Substanz ändert, im Allgemeinen mit einer Aenderung des Wärmeinhaltes verbunden sein muss, dass somit bei solchen Vorgängen entweder eine Entwicklung oder ein Verbrauch von Wärme stattfinden muss, das ergibt sich unmittelbar daraus, dass bei allen diesen Aenderungen innere und meistens auch äussere Arbeit gewonnen oder geleistet wird. Es tritt jedesmal eine Aenderung der Energie der Körper ein, und je nach dem Sinne und Werthe der Energieänderung muss die Entwicklung von Wäme eine verschiedene sein. Bei Herstellung einer Verbindung nach festen Verhältnissen wird im Allgemeinen, da die vorher getrennten Atome sich zu Atomcomplexen oder Molekülen verbinden, eine Verminderung der Energie eintreten, somit wird man dabei im Allgemeinen eine Entwicklung von Wärme beobachten müssen. Die Erfahrung bestätigt das, indem derartige Verbindungen fast immer von einer Wärmeentwicklung begleitet sind, welche oft zugleich Glüh- und Lichterscheinungen zur Folge haben. Am hervorragendsten ist das der Fall bei der Verbindung der Körper mit Sauerstoff, bei dem Oxydations- oder Verbrennungsprocess, weshalb gerade dieser die bedeutendste irdische Wärmequelle ist.

Schon bald nachdem man in den Stand gesetzt war, Wärmemengen quantitativ zu bestimmen, versuchte man es, die beim Verbrennungsprocess entwickelte Wärme zu messen, theils zu praktischen Zwecken, um den Werth der verschiedenen Heizmaterialien zu vergleichen, theils zu wissenschaftlichen Zwecken.

Lavoisier liess zu dem Ende bestimmte Quantitäten der verschiedenen Körper in dem Eiscalorimeter verbrennen und beobachtete die Menge des geschmolzenen Eises[1]). Crawford, Rumford und Dalton[2]) wandten zu demselben Zwecke das Wassercalorimeter an, sie verbrannten z. B. Flüssigkeiten in einer Lampe, so dass die Flamme gerade den Boden des Calorimeters berührte, und liessen, indem sie über der Flamme einen kleinen Trichter anbrachten, an welchen eine mehrfach durch das Calorimeter hin- und hergeleitete Röhre angesetzt war, die gasförmigen Verbrennungsprodukte durch das Wasser des Calorimeters entweichen. Folgende Tabelle enthält einige der von diesen Physikern erhaltenen Resultate; wir führen sie an, um einen Satz zu erwähnen, welchen Welter aus denselben schliessen zu können glaubte.

---

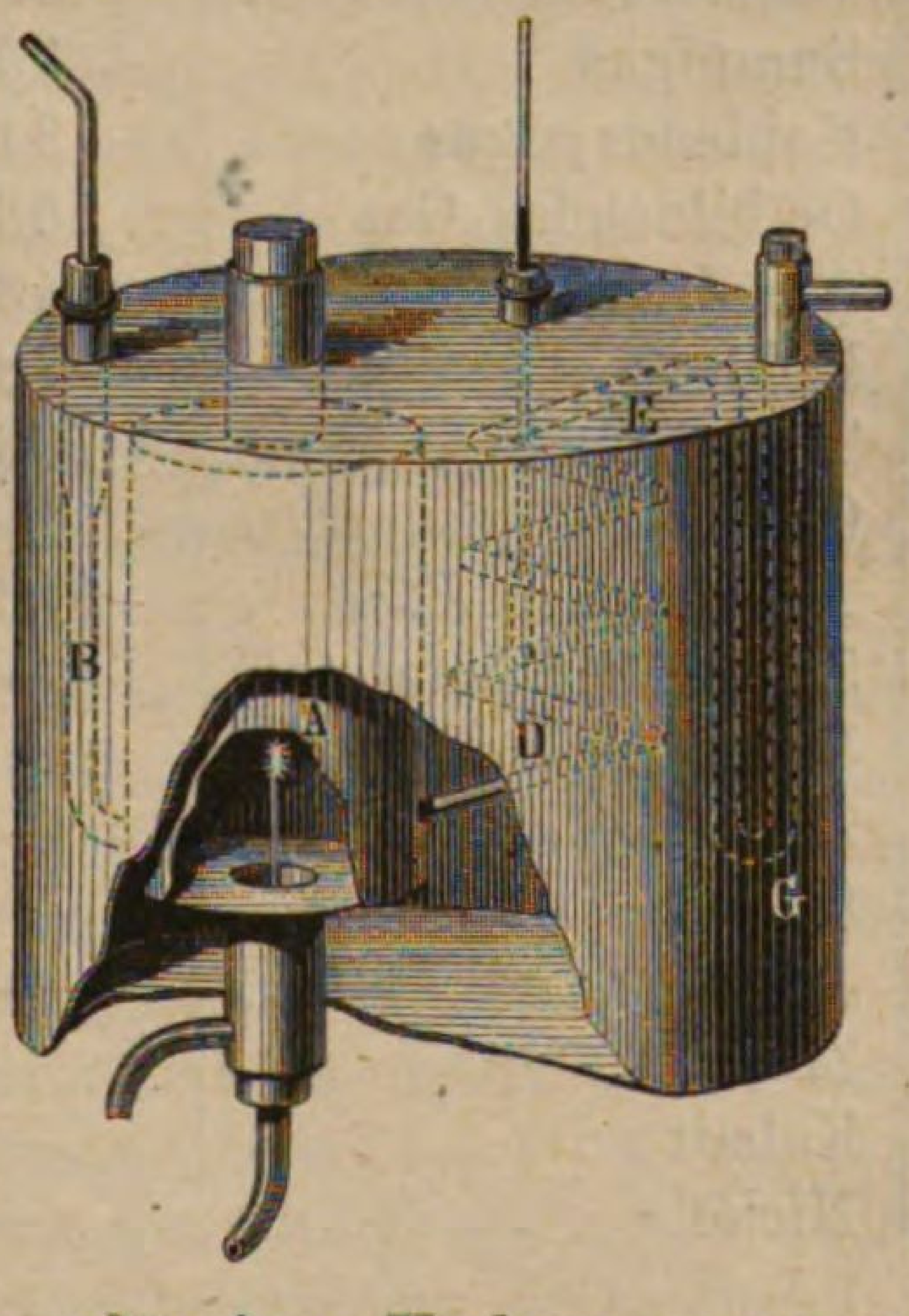
1) *Lavoisier*, Histoire de l'Acad. de France 1781.
2) Man sehe Gehler's physik. Wörterb. II. Aufl. Bd. X. 1. Art. Wärme.

Substanzen	Wärme durch die Verbr. von 1 Gr. Substanz	Wärme durch 1 Gr. verbrauchten Sauerstoff	
Wasserstoff	23400	2910	Lavoisier
Kohle	7226	2722	"
Phosphor	7500	5885	"
Alkohol	6195	3019	Rumford
Olivenöl	9044	2993	"
Trockenes Holz	4314	3093	"

Der Schluss, welchen Welter[1]) aus diesen Zahlen zog, war der, dass die Wärmemengen, welche beim Verbrauch gleicher Sauerstoffmengen durch die verschiedensten Substanzen erzeugt werden, einander gleich sind oder in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen. Die Zahlen der letzten Reihe scheinen in der That diesen Schluss zu rechtfertigen, da sie alle, ausser der für Phosphor, nahe gleich 3000 sind, diejenige für Phosphor aber nahe gleich 6000 ist.

Spätere und genauere Versuche haben diesen Satz indess nicht bestätigt; schon Despretz[2]) trat gegen denselben auf, indem er einige Versuche ausführte, welche mit einem vollkommneren Calorimeter angestellt waren, welche von den frühern sehr abweichende Resultate ergaben. Er fand, dass bei dem Verbrauche von 1 Gr. Sauerstoff die von Wasserstoff entwickelte Wärmemenge 2578 Wärmeeinheiten betrage, die von Kohle 2967 und die von Eisen 5325. Phosphor, Zink und Zinn lieferten wenig von der durch Eisen erhaltenen abweichende Wärmemengen.

Fig. 120.



Die ersten ausführlichen und genauern Versuche rühren indess von Dulong her. Derselbe hat seine Arbeit selbst nicht mehr veröffentlicht, alles was man von derselben kennt, sind die in seinen hinterlassenen Papieren gefundenen Resultate und die Beschreibung des von ihm benutzten Apparates, welche sein Assistent Cabart gegeben hat[3]).

Den Dulong'schen Apparat zeigt Fig. 120. Die Verbrennung der zu untersuchenden Körper geschah in der Kammer A, welche sich in einem grössern mit Wasser gefüllten Kasten befand. Der nothwendige Sauerstoff wurde durch das nahe am Boden von A mündende Rohr B hinzugeführt; die gasförmigen Verbrennungsprodukte entwichen durch das Schlangenrohr DEG, damit sie sich auf die

1) *Welter*, Ann. de chim. et de phys. T. XIX.
2) *Despretz*, Ann. de chim. et de phys. T. XXXVII. Poggend. Ann. Bd. XII.
3) *Dulong*, Poggend. Ann. Bd. XLV.

Temperatur des Calorimeters abkühlten. Ein Thermometer diente zur Messung der Temperaturerhöhung.

Die Gase wurden aus einer Spitze verbrannt, wie es die Zeichnung darstellt. Die Verbrennung der Flüssigkeiten geschah mittels einiger Baumwollfäden, welche in eine am einen Ende verschlossene, die Flüssigkeit enthaltende Röhre tauchten.

Die Metalle wurden mit Ausnahme des Eisens, welches als Spirale angewandt wurde, in Pulverform genommen; sie waren in einer Kapsel von Kupfer mit einem indifferenten Körper vermischt, damit sie nicht zusammenbacken sollten.

Um den Einfluss der Strahlung zu vermindern, benutzte Dulong den Rumford'schen Kunstgriff, dass er das Calorimeter beim Beginne des Versuches ungefähr ebenso weit unter die Temperatur der Umgebung erkalten liess, als es am Schlusse desselben wärmer war wie letztere.

Weitere Details sind über Dulong's Versuche nicht bekannt. Die von Dulong gefundenen Resultate enthält folgende Tabelle. Als Wärmeeinheit ist jene Wärmemenge genommen, welche ein Gramm Wasser um 1° C. erhöht.

Name der Substanz	Erzeugte Wärmemenge von			
	1 Liter Dampf des verbrannten Körpers	1 Gr. des verbrannten Körpers.	1 Liter verbrannter Sauerstoff	1 Gr. verbrannter Sauerstoff
Wasserstoff	3106	34601	6212	4325
Sumpfgas	9587	13350	4793	3337
Kohlenoxydgas . . .	3130	2490	6260	4358
Oelbildendes Gas . .	15338	12203	5113	3560
Absol. Alkohol . . .	14375	6962	4792	3336
Kohle	7858	7295	3929	2735
Terpentinöl	70607	10836	5043	3511
Olivenöl	—	9862	—	—
Aethyläther	31335	9431	5256	3659
Schwefel in Sauerstoff	—	2601	—	2600
Eisen	—	—	6216	4327
Zinn	—	—	6508	4531
Kupfer	—	—	3722	2591
Antimon	—	—	5484	3818
Zink	—	—	7577	5275
Kobalt	—	—	5721	3983
Nickel	—	—	5333	3706

Wie man sieht, bestätigen diese Zahlen den Welter'schen Satz durchaus nicht. Dulong vermuthete nach einer Bemerkung auf einem in seinem Nachlasse gefundenen Blatte, dass eine einfache Beziehung zwischen den durch gleiche Sauerstoffabsorption erzeugten Wärmemengen und den specifischen Wärmen der betreffenden Substanzen existire. Neuere Untersuchungen haben eine solche nicht erkennen lassen.

Seit Dulong haben fast zu gleicher Zeit Andrews und Favre und Silbermann die Verbrennungswärme zum Gegenstande ausgedehnter Untersuchungen gemacht.

Zur Untersuchung der Verbrennungswärme der Gase brachte Andrews [1]) dieselben mit dem zur Verbrennung nothwendigen Sauerstoffe gemischt in ein ringsgeschlossenes Gefäss von dünnem Kupferblech von circa 380 Cubcent. Inhalt. In das Gefäss waren zwei Silberdrähte eingeleitet, welche im Innern durch einen sehr feinen Platindraht verbunden waren. Durch dieselben konnte ein elektrischer Strom geleitet werden, welcher den Platindraht zum Glühen brachte und dadurch das Gasgemenge entzündete.

Dieses so vorgerichtete Gefäss wurde in einen grössern Cylinder so eingesetzt, dass es den Boden und Deckel desselben mit zwei Spitzen berührte, und dann das äussere Gefäss mit einer gewogenen Wassermenge gefüllt. In dem Deckel dieses Cylinders befand sich eine mit einem Kork verschliessbare Oeffnung, welche gestattete, ein Thermometer in das Wasser zur Bestimmung der Temperatur einzusenken.

Dieser Cylinder wurde in einen noch geräumigern Cylinder eingesetzt, und zwar wieder so, dass der Boden und Deckel desselben von zwei Spitzen des zweiten Cylinders berührt wurde, wodurch der innere Cylinder in dem äussern befestigt war. Der Zwischenraum zwischen beiden wurde leer gelassen. Der ganze Apparat konnte mit einer Kurbel um eine zur Axe der Cylinder senkrechte Axe gedreht werden.

Bei den Versuchen wurde nun zunächst etwa eine halbe Minute lang der Apparat in Rotation versetzt, und dann die Temperatur des Wassers im Calorimeter bestimmt. Dann wurde durch den elektrischen Strom der Platindraht zum Glühen gebracht und so das Gasgemenge verpufft. Der Deckel des Calorimeters wurde dann rasch geschlossen und während 35 Secunden rotiren gelassen, da sich zeigte, dass in dieser Zeit das Calorimeter das Temperaturmaximum erreichte, also alle durch die Verbrennung entstandene Wärme aufgenommen hatte. Dann wurde das Thermometer, welches auf die durch einen vorläufigen Versuch bestimmte Temperatur erwärmt war, rasch eingetaucht und die eingetretene Temperaturerhöhung genau bestimmt.

Da Andrews ebenfalls den Rumford'schen Kunstgriff anwandte und der ganze Versuch nicht eine Minute in Anspruch nahm, so konnte der Wärmeverlust durch Strahlung fast vernachlässigt werden. Um ihn indess in Rechnung zu ziehen, wurde nach jedem Versuche der Apparat wieder 35 Secunden in Rotation versetzt und die Erkaltung während dieser Zeit beobachtet. Die Hälfte der beobachteten Abkühlung nahm Andrews für die anzubringende Berichtigung, sie überstieg niemals $0^0{,}005$ C.

Der zur Untersuchung der festen Körper angewandte Apparat war dem beschriebenen ganz ähnlich. Der Verbrennungsraum war wieder ein kupfernes, mit Sauerstoff gefülltes Gefäss, welches mit einem Deckel dicht verschlossen werden konnte. Von dem Deckel hing in dasselbe ein Napf von Platin herab, der zur Aufnahme des zu verbrennenden Körpers diente. Derselbe wurde

1) *Andrews*, Poggend. Ann. Bd. LXXV.

wieder durch einen passend angebrachten, durch einen elektrischen Strom glühenden Platindraht entzündet. Dieser Apparat wurde dann in ein Wassercalorimeter hineingehängt, so dass er auf- und abbewegt werden konnte und dadurch zugleich als Rührer diente. Das Calorimeter war von einem Blechcylinder umgeben, um die Wärmeabgabe durch Strahlung möglich zu vermindern.

Wegen der längern Dauer dieser Versuche, circa 16 Minuten, bestimmte Andrews zunächst durch direkte Versuche die Wärmeabgabe in Folge der Strahlung und erhielt eine Gleichung, welche die Temperaturänderungen zu berechnen gestattete.

Im Uebrigen wurde der Versuch in ganz ähnlicher Weise wie vorhin angestellt. Nachdem der Apparat eingerichtet war, wurde zunächst die Temperatur des Calorimeters beobachtet, dann der Körper entzündet, unter stetem Bewegen der Kammer der Gang des Thermometers bis zum Maximum beobachtet, und diesem die berechnete Abkühlung hinzugefügt. Aus der so erhaltenen Temperaturerhöhung und dem bekannten Wasserwerth des Calorimeters wurde dann die entwickelte Wärmemenge berechnet.

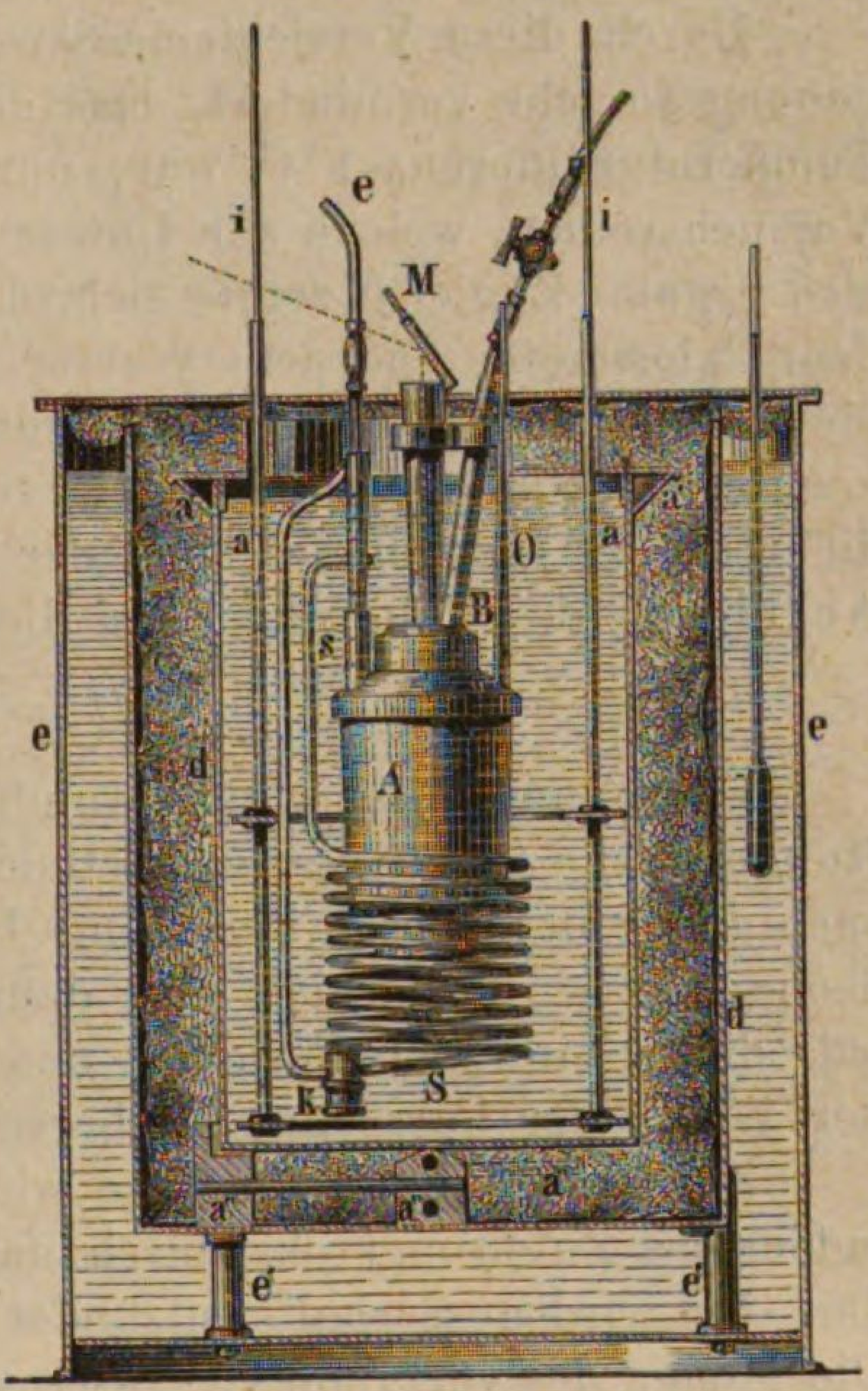
Die sämmtlichen von Andrews erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Substanzen	Erzeugte Wärmemengen		
	beim Verbrauch von		Durch 1 Gr. Substanz
	1 Lit. Sauerst.	1 Gr. Sauerst.	
Wasserstoff	6072	4226	33808
Kohlenoxyd	6114	4255	2413
Sumpfgas	4716	3278	13108
Oelbildendes Gas . .	5005	3483	11942
Alkohol	4716	3282	6850
Kohle	4256	2962	7900
Schwefel	3315	2307	2307
Phosphor	6479	4509	5747
Zink	7710	5366	1301
Eisen	5940	4134	—
Zinn	6078	4230	—
Zinnoxydul	6249	4349	521
Kupfer	3440	2394	—
Kupferoxydul	3288	2288	256

Die von Andrews benutzte Kohle war Holzkohle; sie war vor dem Verbrennen zunächst mit Königswasser gekocht, dann mehrere Stunden in trocknem Chlorgase rothglühend erhalten, und schliesslich unter einer Bedeckung von Kohlen in starke Weissgluth versetzt. Auf diese Weise wird aller Sauerstoff und Wasserstoff, welchen die gewöhnliche Holzkohle noch enthält, fortgetrieben. Die zurückbleibende Asche wurde nach dem Versuche von dem Gewicht der verwandten Kohle in Abzug gebracht.

Favre und Silbermann[1]) wandten bei ihren zahlreichen und ausgedehnten Versuchen ein Calorimeter an, welches demjenigen von Dulong nachgebildet war. Die wesentlichen Theile desselben sind wieder die Verbrennungskammer und das Calorimeter. Die Verbrennungskammer *A* (Fig. 121) besteht aus einem Gefässe von dünnem vergoldeten Kupferblech. Zur Einführung des Sauerstoffs in dieselbe diente das Rohr *O*, welches mit einem unter dem Drucke einer Atmosphäre mit Sauerstoff gefüllten Gasometer in Verbindung stand. In einzelnen Fällen diente auch das durch den Deckel schräg in die Kammer eintretende Rohr *B* zur Zuführung des Sauerstoffs, welcher dann direkt auf den zu verbrennenden Körper strömte. Sonst diente das letztere Rohr zur Einführung der zu verbrennenden Gase. Bei der Verbrennung der leicht brennbaren flüssigen und festen Körper war es verschlossen. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte entweichen durch das Schlangenrohr *sSe*; entstehen derartige nicht, so wird dieses Rohr bei *e* luftdicht verschlossen.

Fig. 121.



Durch den Deckel reicht in die Verbrennungskammer ferner das oben mit einer dicken Glasplatte versehene Rohr *MA*. Auf dasselbe ist oben ein Spiegel *M* gesetzt, dessen Einfallsloth nach unten gegen die Verticale geneigt ist, so dass man von der Seite her den Gang der Verbrennung beobachten und ihn dann nach Bedürfniss regeln kann.

Dieser ganze Apparat ist mit drei feinen, in der Zeichnung fortgelassenen Stangen an dem Deckel des Calorimeters *aa* befestigt, so dass er, bis auf die erwähnten Röhren, welche den Deckel des Calorimeters durchsetzen, ganz unter Wasser taucht. Das eigentliche Calorimeter *aa* ist ein Kupfercylinder, 2 Decimeter hoch und 12 Centimeter im Durchmesser. Es ist zur Verminderung des Emissionsvermögens auswärts versilbert und polirt. Dasselbe ist mit einem ebenfalls versilberten Deckel von Kupfer bedeckt, welcher die nöthigen Oeffnungen hat, um ein Thermometer einzusetzen, ferner um die Stangen *ii* eines Rührers hindurchzulassen und schliesslich eine grosse Oeffnung in der Mitte, um die Röhrenleitungen zur Verbrennungskammer austreten zu lassen.

Das Calorimeter *aa* steht auf vier Korkfüssen in einem zweiten weitern Cylinder ebenfalls von Kupfer, so dass der Zwischenraum der Cylinderflächen 2 Cm. und der beider Böden 2,5 Cm. beträgt. Dieser Zwischenraum ist mit-

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIV.

einem Schwanenpelz, die Daunenseite nach dem Calorimeter hingewandt, ausgefüllt, welcher so an dem äussern Cylinder befestigt ist, dass die Daunen die Calorimeterwand nicht berühren.

Der Cylinder *dd* steht schliesslich in einem dritten Gefässe *ee*, so dass der Zwischenraum zwischen beiden Gefässen 2,5 Cm., am Boden 3,5 Cm. beträgt; dieser Zwischenraum ist mit Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllt.

Durch diese Vorsichtsmaassregeln war die Strahlung gegen die Umgebung so sehr vermindert, dass die Abkühlung in einer Minute, wenn die Temperaturdifferenz 1^0 C. war, nur $0^0,002$ betrug, wie aus ausgedehnten Versuchsreihen, welche zur Untersuchung der Erkaltung angestellt waren, sich ergab. Zugleich zeigte sich, dass, da die Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und dem Wasser in dem Gefässe *e* niemals 10^0 erreichte, die Abkühlung stets der Temperaturdifferenz proportional gesetzt werden konnte. Ist daher in einer Zeit von *m* Minuten die mittlere Temperaturdifferenz des Calorimeters und der Umgebung t^0, so ist die Erwärmung oder Abkühlung des Calorimeters in dieser Zeit

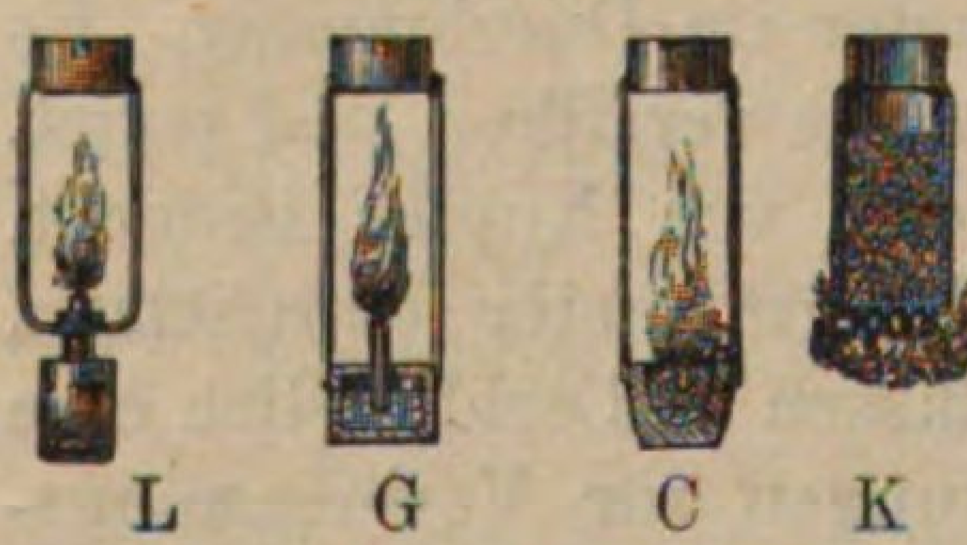
$$\Delta t = m \cdot 0{,}002\, t.$$

Favre und Silbermann wandten nun meist bei ihren Versuchen die Rumford'sche Compensationsmethode an, und theilten dann die ganze Versuchsdauer in mehrere Perioden. Indem der Gang des Termometers stetig beobachtet wurde, erhielt man dann die mittlere Temperaturdifferenz *t* für jede dieser einzelnen Perioden, und aus dieser wurde dann für jede Periode der Werth der Correction Δt berechnet.

Zur Verbrennung der Gase wird das Gas durch die Röhre *B* eingeleitet, indem das Zuleitungsrohr durch dasselbe in die Kammer eingeführt wird. Das Gas wird ausserhalb entzündet, und dann rasch das Rohr eingeschoben. Die Menge des verbrannten Gases wird gewöhnlich aus der Menge der entstandenen Verbrenungsprodukte, meist Kohlensäure und Wasser, bestimmt. Der Wasserdampf condensirt sich entweder in der Verbrennungskammer oder in der kleinen in dem Schlangenrohr befindlichen Kammer *k*. Die Kohlensäure wird in einem, mit dem Schlagenrohr verbundenen Kaliapparat absorbirt.

Zur Verbrennung der flüssigen Körper diente eine Lampe *L* (Fig. 122), welche an dem Deckel der Verbrennungskammer mit zwei Platindrähten befestigt war. Dieselbe bestand aus einem Gefäss von Kupfer, welches ungefähr 2 Cent. Cub. fasste, aus welchem der Docht hervorragte und bis fast zu seinem Ende von einem Ring umschlossen war. Die Lampe wurde vor dem Einsetzen entzündet und dann sehr schnell eingesetzt. Die festen Fette wurden in der Lampe *G* (Fig. 122) verbrannt, deren Einrichtung wohl keiner weitern Erläuterung bedarf. Zur Verbrennung des Schwefels diente die kleine Porcellanschale *C* (Fig. 122), welche ebenso wie die Lampen *L* und *G* an dem Deckel der Kammer befestigt waren. Zur Verbrennung der schwerer brennbaren Körper, wie der Kohlen, diente der kleine Platincylinder *K* (Fig. 122), dessen Boden durchlöchert war und so als Rost diente. Um dieselben zu entzünden, wurde das Rohr *B*, nachdem die Kammer mit Sauer-

Fig. 122.



stoff gefüllt war, ein 4—5 Milligramm schweres Stück brennender Kohle auf die Kohlen des Cylinders *K* geworfen und dann sofort durch *B* Sauerstoff eingeblasen, indem das in *B* mündende Zuleitungsrohr mit einem Gasometer voll Sauerstoff verbunden war.

Ueber den Gang der Versuche bedarf es wohl keiner weitern Erläuterung; aus der während der Verbrennung bestimmter Quantitäten der sämmtlichen Substanzen beobachteten und in der vorhin angegebenen Weise corrigirten Temperaturerhöhung wurde mit den bekannten Wasserwerthen des Calorimeters die entwickelte Wärmemenge in gewöhnlicher Weise berechnet. Als Einheit der Wärmemenge ist auch hier jene genommen, welche ein Gramm Wasser zwischen 20° und 25° C. um 1° C. erwärmt.

Es wird am passendsten sein, wenn wir zunächst die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchung folgen lassen, und aus diesen dann einige Schlüsse ziehen. Die Wärmemengen sind erhalten durch die Verbrennung von 1 Gr. der betreffenden Substanz.

		Nach Andrews.	Nach Thomsen [1]).
Wasserstoff	34462	33808	34179
Kohlenoxydgas	2403	2413	
Holzkohle	8080,0	7900	
Zuckerkohle	8039,8		
Gaskohle	8047,3		
Hochofengraphit	7762,0		
Natürl. Graphit	7796,5		
Diamant	7770,1		
Natürl. Schwefel	2261,2	2307	
Schwefel vor 7 Jahren geschm.	2216,8		
Weicher Schwefel, vor 3 Monaten dargestellt	2213,8		
Schwefel, kryst. aus Schwefelkohlenstoff	2225,8		
Natürl. Schwefelkrystall	2220,9		
Geschm. Schwefel, eben wieder hart	2263,9		
Weicher Schwefel, kurz nach d. Darstellung	2258,4		

Die für Holzkohle gefundene Verbrennungswärme übersteigt sämmtliche von frühern Beobachtern gefundenen Werthe; Favre und Silbermann glauben, dass der Grund dafür darin liege, dass bei der Verbrennung derselben sich stets etwas Kohenoxydgas bildet, welches die frühern Beobachter übersehen hatten. Sie bestimmten daher die Menge des auftretenden Kohlenoxydes und fügten die durch Verbrennung desselben entwickelte Wärmemenge der direkt bei Verbrennung der Kohle gefundenen Wärme hinzu.

---

1) *J. Thomsen*, Poggend. Ann. Bd. CXLVIII p. 374. Die Anordnung des Versuches ist im Wesentlichen dieselbe wie bei *Favre* und *Silbermann*.

Die in vorstehender Tabelle mitgetheilten Resultate zeigen, dass die entwickelte Wärmemenge bei der Verbrennung einer und derselben Substanz abhängig ist von der Molekularconstitution derselben, dass die verschiedenen allotropen Modificationen der Kohle und des Schwefels eine verschiedene Verbrennungswärme liefern. Dieses Resultat ist nach den Bemerkungen in der Einleitung dieses Paragraphen zu erwarten. Die durch den Verbrennungsprocess entwickelte Wärmemenge ist die in Wärme umgesetzte Differenz der Energie der vor der Verbrennung getrennten, nach der Verbrennung verbundenen Substanzen. Das Resultat der Verbrennung der verschiedenen allotropen Modificationen derselben Substanz ist nun stets dasselbe, bei der Kohle ist es Kohlensäure, bei dem Schwefel schweflige Säure. Da nun die Energie der allotropen Modificationen eine verschiedene ist, wie sich daraus ergibt, dass der Uebergang von der einen zur andern fast stets von einer Aenderung des Wärmezustandes bedingt ist, so muss die Ueberführung derselben in den gleichen Endzustand eine verschiedene Wärmeentwicklung zur Folge haben.

Das gleiche Resultat wie die Verbrennung der allotropen Modificationen einer und derselben Substanz lieferte die Verbrennung einer Anzahl metamerer und polymerer Verbindungen, welche Favre und Silbermann untersuchten. Metamere Substanzen sind bekanntlich solche, welche genau dieselbe elementare Zusammensetzung haben, sich dagegen durch eine verschiedene Gruppirung der Atome unterscheiden; dass solche Substanzen eine verschiedene Wärmemenge bei der Verbrennung entwickeln, zeigen folgende Zahlen:

Substanzen	Elementare Zusammensetzung	Verbrennungswärme
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	. . . 3505
Ameisensaures Methyl		. . . 4157,4
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	. . . 4670
Essigsaures Methyl		. . . 5344
Ameisensaures Aethyl		. . . 5279
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	. . . 5647
Essigsaures Aethyl		. . . 6293
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	. . . 6439
Buttersaures Methyl		. . . 6799
Valeriansaures Methyl	$C_6 H_{12} O_2$	. . . 7091
Buttersaures Aethyl		. . . 7376
Valeriansaures Aethyl	$C_7 H_{14} O_2$	. . . 7835
Essigsaures Amyl		. . . 7971.

Wir schliessen daraus, dass die Energie der metameren Verbindungen eine verschiedene ist, da die Verbrennung derselben immer die gleichen Endprodukte, Kohlensäure und Wasser liefert.

Polymere Substanzen nennt man bekanntlich solche, welche bei genau gleicher elementarer Zusammensetzung ein verschiedenes Molekulargewicht haben, bei denen also eine verschiedene Anzahl von Atomen zu einem

Molekül zusammengetreten sind. Die verschiedene Wärmeentwicklung bei der Verbrennung einer Anzahl polymerer Kohlenwasserstoffe zeigt folgende Zusammenstellung

			berechnet
Aethylen	$C_2\,H_4$ . . .	11857	
Amylen	$C_5\,H_{10}$ . . .	11491	11491
Paramylen	$C_{10}\,H_{20}$ . . .	11303	11303
Kohlenwasserstoff	$C_{11}\,H_{22}$ . . .	11262	11268
Celen	$C_{16}\,H_{32}$ . . .	11055	11078
Metamylen	$C_{20}\,H_{40}$ . . .	10928	11928.

Sieht man von dem Aethylen ab, dessen Verbrennungswärme, als derjenigen eines gasförmigen Körpers, mit jener der flüssigen Kohlenwasserstoffe nicht unmittelbar verglichen werden kann, so ergibt sich, dass für jedes $C\,H_2$, welches in das Molekül eines Kohlenwasserstoffes eintritt, die Verbrennungswärme von 1 Gr. der Verbindung um 34,78 Wärmeeinheiten kleiner wird. Die Verbrennungswärmen der flüssigen Kohlenwasserstoffe lassen sich darstellen durch die Formel

$$W = 11678{,}5 - n \,.\, 37{,}48,$$

wenn n die Anzahl der zu einem Molekül vereinigten Moleküle $C\,H_2$ bedeutet. Für das Aethylen im flüssigen Zustande würde sich darnach $11603{,}6 = W$ ergeben, so dass die Energie im gasförmigen Zustande einen um 254,2 Wärmeeinheiten grössern Wärmewerth hätte als im flüssigen Zustande. Wie für die polymeren Kohlenwasserstoffe zeigt sich der Unterschied der Verbrennungswärmen auch bei Aceton und buttersaurem Aethyl.

Aceton $C_3\,H_6\,O$ . . . 7303

buttersaures Aethyl $C_6\,H_{12}\,O_2$ . . . 7091.

Aus den Versuchen von Dulong glaubte man früher den Schluss ziehen zu können, dass die von einer Verbindung bei der Verbrennung gebildete Wärme gleich der Summe der Wärmemengen sein müsste, welche die Bestandtheile der Verbrennung für sich verbrannt liefern würden. Die Unrichtigkeit dieses Satzes, welche die mitgetheilten Zahlen bereits beweisen, ergibt sich aus der mechanischen Wärmetheorie unmittelbar, nach welcher die bei der Verbrennung einer Substanz entwickelte Wärmemenge gleich der Differenz der Energie der betreffenden Substanzen vor und nach der Verbrennung ist. Da die Energie einer Verbindung im Allgemeinen eine andere ist, als jene der getrennten sie zusammensetzenden Substanzen, so muss die Verbrennungswärme der Verbindung eine andere sein als diejenige der getrennten Bestandtheile. Ist die Energie einer Verbindung grösser als die der Bestandtheile, das heisst also, ist die Bildung der Verbindung von einem Verbrauche von Wärme begleitet, so muss die Verbrennungswärme der Verbindung eine grössere sein; ist die Energie einer Verbindung kleiner als jene der Bestandtheile, das heisst, zeigt sich bei ihrer Bildung eine Wärmeentwicklung, so muss die Verbrennungswärme eine kleinere sein als diejenige der Bestandtheile.

Schon Hess[1]) und besonders Favre und Silbermann[2]) leiteten aus ihren Beobachtungen diesen Satz ab, den die letztern in der Form aufstellten, dass die Wärme, welche bei der Verbrennung oder überhaupt bei der Bildung einer chemischen Verbindung entwickelt wird, gleich ist der algebraischen Summe aller derjenigen Wärmemengen, welche bei allen intermediären Processen entwickelt werden, oder verbraucht werden, wenn sie nach einander und unabhängig von einander vor sich gingen.

Demnach muss z. B. 1 Gramm Kohle, wenn es zu Kohlensäure verbrannt wird, genau so viel Wärme entwickeln, als wenn es zunächst in Kohlenoxyd verwandelt und dann dieses zu Kohlensäure verbrannt wäre. Da nun 1 Gr. Kohle beim Verbrennen zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten gibt, 1 Gr. Kohle bei der Oxydation von Kohlenoxydgas zu Kohlensäure 5607 Wärmeeinheiten entwickelt, so muss hiernach 1 Gr. Kohle bei der Oxydation zu Kohlenoxydgas 2473 Wärmeeinheiten entwickeln.

Man konnte nun diese Wärmemenge direkt experimentell bestimmen. Bei der Verbrennung der Kohle entstand immer eine gewisse Menge Kohlenoxyd. Sei nun bei einem Versuche die zu Kohlensäure verbrannte Kohle gleich A, die zu Kohlenoxyd verbrannte gleich B, sei ferner x die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von 1 Gr. Kohle zu Kohlensäure, y die, welche bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd frei wird, und sei C die überhaupt bei diesem Versuche entwickelte Wärmemenge, so muss jedenfalls

$$A \, . \, x + B \, . \, y = C$$

sein. Haben A', B', C' für einen andern Versuch dieselbe Bedeutung, so muss ebenfalls

$$A' \, . \, x + B' \, . \, y = C'$$

sein. Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$x = \frac{B\,C' - B'\,C}{A'\,B - A\,B'};\ y = \frac{A\,C' - A'\,C}{B'\,A - B\,A'}.$$

In dieser Weise fand sich in der That

$$x = 8097{,}0;\ y = 2397{,}8.$$

Wir werden demnächst noch eine Anzahl anderer Bestätigungen für diesen Satz erhalten.

Aus dem Satze, dass die bei der Verbrennung einer Substanz entwickelte Wärme dem Wärmewerth der Differenz der Energie der Substanzen vor und nach der Verbrennung gleich sein muss, ergibt sich, dass je nach der Energie einer Verbindung die Verbrennungswärme derselben grösser oder kleiner sein kann als jene der einzelnen Bestandtheile; schliesslich ist der Fall möglich, dass die Verbrennungswärme der Verbindung derjenigen der Bestandtheile genau gleich ist. Alle diese Fälle kommen nun in der That vor, wie folgende kleine Tabelle zeigt.

---

1) *Hess*, Poggend. Ann. Bd. LVI.
2) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIV.

Substanzen	Verbrennungswärme der Verbindung	Verbrennungswärme der Elemente	Differenz
Sumpfgas	13063,0	14607,0	— 1612,0
Aethylalkohol	7183,6	7212,3	— 28,7
Amylalkohol	8958,6	9425,5	— 466,6
Aethylen.	11857,8	11848,8	+ 9,0
Methylalkohol	5307,1	5184,0	+ 123,1
Schwefelkohlenstoff . . .	3400,0	3145,3	+ 254,7

Die Verbrennungswärme des ölbildenden Gases ist demnach jener der Elemente gleich, diejenige der übrigen Verbindungen theils grösser, theils kleiner als jene der Elemente.

Eines interessanten Versuches von Nordenskiold[1]) müssen wir hier erwähnen, des Versuches nämlich auf Grund des Satzes, dass die Verbrennungswärmen gleich der Energiedifferenz der Substanzen vor und nach der Verbrennung sind, aus den Beobachtungen von Favre und Silbermann die Energie einiger Stoffe abzuleiten und so die Verbrennungswärme organischer flüssiger Verbindungen zu berechnen. Organische Flüssigkeiten, welche nach der Form $C_m H_{2n} O_p$ zusammengesetzt sind, verwandeln sich bei der Verbrennung durch Aufnahme von $(2m + n - p)$ Moleküle Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser. Bezeichnen wir nun den Wärmewerth der Energie eines Moleküls der Verbindung mit $U_{(v)}$, eines Moleküls (16 Gewichtstheile) Sauerstoff mit $U_{(O)}$, eines Moleküls Kohlensäure mit $U_{(CO_2)}$ und eines Moleküls Wasser mit $U_{(H_2O)}$, so muss die Verbrennungswärme W eines Moleküls der Verbindung gegeben sein durch die Gleichung

$$W = U_{(v)} + (2m + n - p)\, U_{(O)} - m\, U_{(CO_2)} - n\, U_{(H_2O)}.$$

Für die Energie der Verbindungen nahm nun Nordenskiold an, dass sie dem Molekulargewicht direkt, dem specifischen Gewichte umgekehrt proportional sei, setzte also

$$U_{(v)} = C \cdot \frac{M}{S},$$

worin C eine für alle derartige Verbindungen gleiche Constante ist, M das Molekulargewicht und S das specifische Gewicht derselben bedeutet. In der sich dann ergebenden Gleichung

$$W = C \cdot \frac{M}{S} + (2m + n - p)\, U_{(O)} - m\, U_{(CO_2)} - n\, U_{(H_2O)}$$

ergab sich dann aus den von Favre und Silbermann beobachteten Verbrennungswärmen

$$C = 6946 \qquad U_{(CO_2)} = 189718$$
$$U_{(O)} = 117088 \qquad U_{(H_2O)} = 130960.$$

Dass in der That mit diesen vier Constanten die Verbrennungswärmen organischer Flüssigkeiten sich mit grosser Annäherung berechnen lassen,

1) *Nordenskiold*, Poggend. Ann. Bd. CIX.

zeigt folgende Zusammenstellung einer Anzahl beobachteter und nach obiger Gleichung berechneter Verbrennungswärmen. Dieselben beziehen sich auf ein Molekül der Verbindungen.

Substanz	Molekularformel	Molekular-gewicht	Verbrennungswärme berechnet	Verbrennungswärme beobachtet
Aethyläther	$C_4 H_{10} O$	74	689206	668042
Amyläther	$C_{10} H_{22} O$	158	1572293	1609704
Methylalkohol	$C H_4 O$	32	171520	169827
Aethylalkohol	$C_2 H_6 O$	46	324927	330464
Essigs. Methyl	$C_3 H_6 O_2$	74	395139	395308
Ameisens. Aethyl	$C_3 H_6 O_2$	74	401689	390631
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	506479	496936
Essigs. Aethyl	$C_4 H_8 O_2$	88	559513	553758.

An diesen Zahlen möge es genügen, um die in der That ziemlich nahe Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Zahlen, deren Unterschiede nicht 4% der beobachteten Zahlen überschreiten, zu zeigen. Eine vollständige Uebereinstimmung ist, selbst die strenge Richtigkeit der Annahme, dass die Energie der Verbindungen dem Molekulargewicht derselben direkt, dem specifischen Gewicht umgekehrt proportional sei, zugegeben, nicht zu erwarten, da die zu den Versuchen benutzten Präparate niemals genau die theoretische Zusammensetzung haben und da in jenen Gleichungen nicht auf die Abhängigkeit der Energie von der Temperatur Rücksicht genommen ist. Es würde voreilig sein, die Annahme Nordenskiold's schon jetzt zu weitern Schlüssen zu benutzen; man sieht indess, dass hier ein Weg angedeutet ist, um die sonst nicht zu bestimmenden Werthe der Energie eines Körpers zu finden.

§. 83.

Wärmeerzeugung durch andere chemische Processe. Die Oxydation einer Substanz, d. h. die Verbindung derselben mit Sauerstoff, ist nach dem Vorigen im Allgemeinen mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden. Einige wenige Fälle gibt es jedoch, wobei nach den Versuchen von Favre und Silbermann das Gegentheil stattfindet, wo die Bildung des Oxydes Wärme verbraucht, welche bei der Zersetzung wiederum frei wird[1].

Schon Thenard hatte gefunden, dass das Wasserstoffsuperoxyd ($H_2 O_2$) bei der Zersetzung sich erwärmt. Favre und Silbermann fanden in der That, dass für jedes Gramm Sauerstoff, welches bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes frei wird, 1363 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Nach dem Satze nun, dass jede Verbindung bei ihrer Zersetzung so viel Wärme verbrauche oder entwickle, wie sie bei der Bildung entwickelt oder gebraucht hat, folgt, dass bei der Oxydation des Wassers für jedes Gramm eintretenden Sauerstoffes eine ebenso grosse Wärmemenge verbraucht wird.

Gleiches wie bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zeigt sich

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXVI.

bei derjenigen des Stickoxyduls. Es folgte das zunächst schon aus Dulong's Verbrennung von Kohle in Stickoxydulgas, denn die Wärmemenge, welche die brennende Kohle in demselben entwickelte, war grösser, als wenn dieselbe in Sauerstoff brannte. Favre und Silbermann bestätigten dieses Resultat; sie fanden auf zwei verschiedenen Wegen, dass für jedes Gramm Sauerstoff, welches bei der Zersetzung des Stickoxyduls frei wird, ungefähr 1100 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Indem sie Kohle in Stickoxydul verbrannten, erhielten sie 1154 Wärmeeinheiten, und indem sie Stickoxydul durch Erwärmen zersetzten, 1090 Wärmeeinheiten.

Zu letzterm Resultate gelangten sie auf folgende Weise. In der Verbrennungskammer wurde eine gewogene Quantität Kohlen in einem Drahtkorbe verbrannt, durch dessen Mitte ein dünnes Schlangenrohr hindurchging. Während die Kohlen in Gluth waren, liess man durch dieses Schlangenrohr ein gemessenes Volumen Stickoxydul hindurchgehen. Das Gas wurde dann aufgefangen und, um die Menge zersetzten Stickoxyduls zu erhalten, analysirt. Man hatte nun in dem Calorimeter die gesammte entwickelte Wärmemenge beobachtet; zog man davon die bekannte, durch Verbrennung der Kohle entwickelte Wärme ab, so erhielt man die durch Zersetzung des Stickoxyduls freigewordene Wärmemenge.

Auch die übrigen chemischen Processe sind stets mit einer Aenderung des Wärmezustandes der Bestandtheile verbunden, und zwar im Allgemeinen die Verbindungen mit Wärmeentwicklung, die Zersetzungen mit Wärmeverbrauch. Die zusammengesetztern chemischen Processe, bei welchen zugleich chemische Verbindungen und Zersetzungen vor sich gehen, liefern oder verbrauchen daher Wärme, je nachdem die bei den eintretenden Verbindungen entwickelte Wärme grösser oder kleiner ist als die bei den Zersetzungen verbrauchte Wärme.

Die bei der Bildung von Chlorverbindungen entwickelte Wärme ist zuerst direkt von Andrews[1]) untersucht worden, das von ihm dabei benutzte Verfahren ist dem bei der Verbrennung der Gase angewandten ganz ähnlich. Der Verbrennungsraum wurde mit einem gemessenen Volumen trocknen Chlorgases gefüllt, und die betreffende Substanz in denselben, in einer Kugel von dünnem Glase eingeschlossen, hineingebracht. Durch rasche Rotation des Apparates in der dort beschriebenen Weise wurde die Glaskugel zerbrochen, und dann, wie es dort beschrieben ist, die Temperaturerhöhung des Calorimeters in Folge der Einwirkung des Chlors auf die betreffende Substanz beobachtet. Die von Andrews erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle.

Substanzen	Wärmemenge entwickelt durch			1 Gr. Substanz
	1 Gr. Chlor	1 Liter Chlor	1 Aequiv. Chlor	
Kalium	2943	9329	13008	2655
Zinn	897	2844	3966	1079
Antimon	860	2726	3804	707
Arsen	704	2232	3114	994

1) *Andrews*, Poggend. Ann. Bd. LXXV.

Substanzen	Wärmemenge entwickelt durch			1 Gr. Substanz
	1 Gr. Chlor	1 Liter Chlor	1 Aequiv. Chlor	
Quecksilber	822	2605	3633	—
Phosphor	607	1925	2683	3422
Zink	1427	4524	6309	1529
Kupfer	859	2734	3805	961
Eisen	921	2920	4072	1745

Favre und Silbermann untersuchten direkt[1]) nur die Verbindungswärme des Chlors mit dem Wasserstoff, indem sie in die Verbrennungskammer des Calorimeters zugleich Chlor und Wasserstoff durch das Rohr B einleiteten, in welches zu dem Ende ein enges Glasrohr eingesetzt war, durch welches das Chlor eintrat, während durch den äussern Ring Wasserstoffgas einströmte. Die Gase wurden vor dem Einsetzen des Rohres in die Kammer entzündet, und dann die Verbrennung des Wasserstoffs im Chlor dadurch unterhalten, dass vor der Ausströmungsöffnung ein Platinschwamm aufgehängt wurde. Nach diesen Versuchen gab 1 Gr. Wasserstoff in Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbrannt 23783,3 Wärmeeinheiten. Bei in ganz ähnlicher Weise geführten Versuchen erhielt Thomsen[2]) für die gleiche Verbindung den nicht unbeträchtlich kleinern Werth 22000 Wärmeeinheiten.

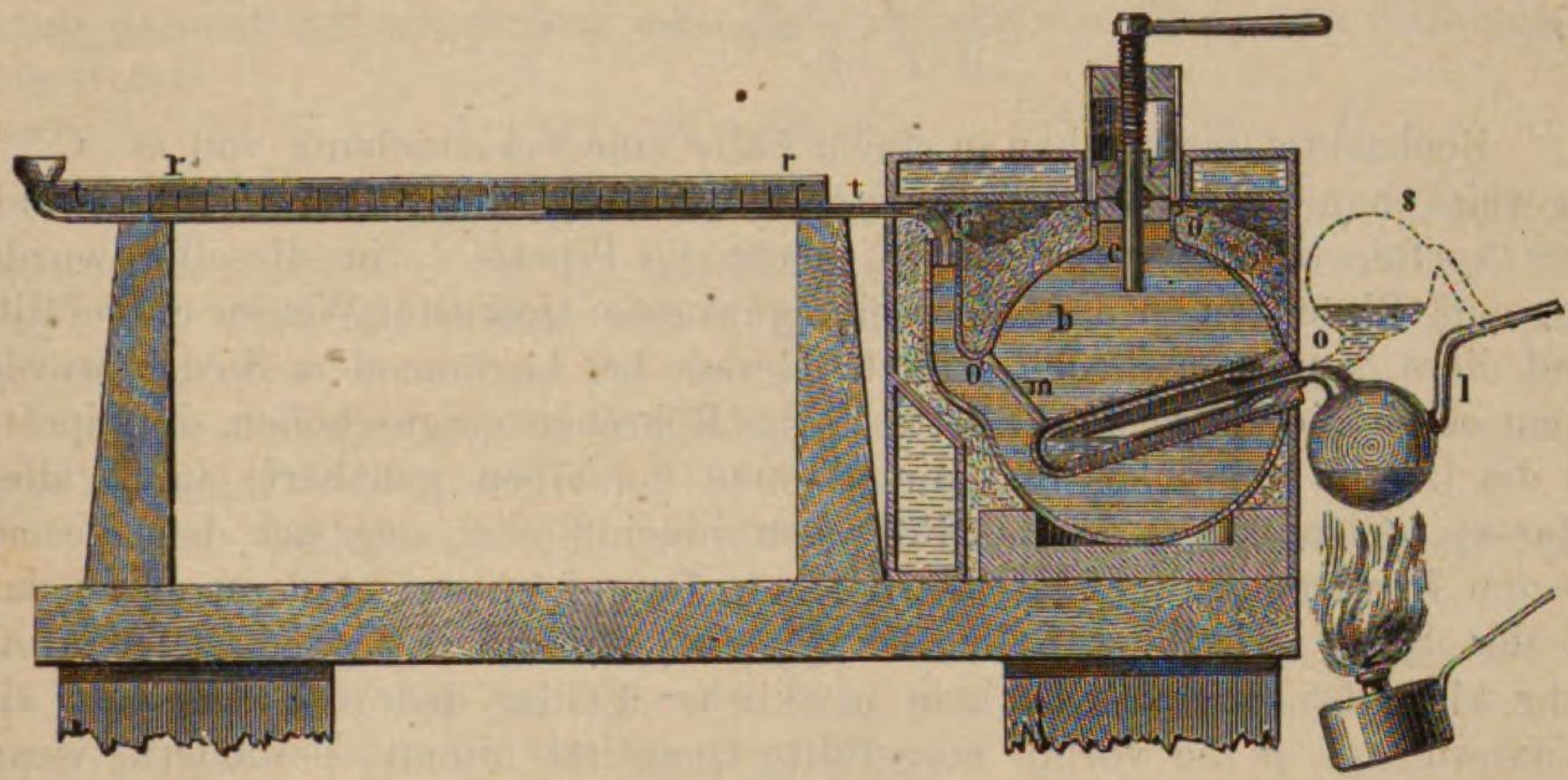
Die Untersuchung der sonstigen Chlorverbindungen, sowie der Brom- und Jod-Verbindungen haben Favre und Silbermann auf indirektem Wege durch doppelte Zersetzungen gelöster Verbindungen geführt. Wir werden daher zunächst die zu diesen Untersuchungen überhaupt benutzte Methode näher zu betrachten haben.

Der zu den Versuchen über die Wärmeentwicklung bei der Darstellung von Verbindungen auf nassem Wege angewandte Apparat war ein Quecksilbercalorimeter Fig. 123, oder eigentlich ein Thermometer mit sehr grossem Gefäss, welches so eingerichtet war, dass die zu untersuchenden chemischen Reactionen im Innern des Gefässes vor sich gingen. Der Apparat hat folgende Einrichtung[3]). Ein Glasballon von ungefähr 1 Liter Inhalt b, Fig. 123, hat drei Oeffnungen; durch die erste o ist ein dünnwandiges Rohr von Eisen oder Platin bis m in den Ballon eingeführt, welches bei o eingekittet und mit seinem andern verschlossenen Ende gegen ein Glasstäbchen m gelegt ist, welches verhindert, dass das Röhrchen durch den Auftrieb im Quecksilber gehoben wird. In dieses Rohr ist ein dünnwandiges, ebenfalls an dem innern Ende verschlossenes Glasröhrchen eingesetzt, welches dazu dient, die Stoffe, welche auf einander reagiren sollen, aufzunehmen. Bei o ist dasselbe mit einem Kork befestigt. Der Zwischenraum zwischen dem Glasrohr und dem eisernen Rohre ist mit Quecksilber angefüllt, damit die im Innern des Glasrohres entwickelte Wärme sich leicht und schnell dem Quecksilber des Gefässes mittheilt. An die zweite Oeffnung o' ist ein nach

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXIV.
2) *J. Thomsen*, Poggend. Ann. CXLVIII. p. 189.
3) *Favre* und *Silbermann* a. a. O. T. XXXVI.

oben gebogenes Rohr *ot'* angeschmolzen, in dessen oberes offenes Ende ein capillares Rohr *t'tt* dicht eingesetzt ist; letzteres ist unmittelbar über *t'* in einem rechten Winkel umgebogen und verläuft von da an horizontal. Dieses

Fig. 123.



Rohr dient als Thermometerröhre, also dazu, die durch die Erwärmung des Quecksilbers in *b* eintretenden Volumänderungen zu messen. Das Rohr *tt* hat eine Länge von 500 Millim., und ist genau kalibrirt; hinter demselben ist eine Millimeterskala *rr* angebracht, dazu bestimmt, die Längen der Quecksilbersäule von einem bestimmten Nullpunkte in dem Rohre zu messen.

Die dritte obere Oeffnung *o''* lässt einen Stahlstempel in den Ballon eintreten, welcher in seiner obern Hälfte ein Schraubengewinde eingeschnitten hat und welcher durch eine feste Mutter geführt ist, so dass er gehoben und gesenkt werden kann. Derselbe dient dazu, vor jedem Versuche das Quecksilber in dem Rohre *tt* auf den Nullpunkt der Theilung einzustellen.

Der Ballon *b* liegt auf einem Korkringe und ist von einem Kasten umschlossen, welcher mit schlechten Wärmeleitern, gekämmter Wolle oder Watte, angefüllt ist.

Wie man sieht, wird nun das Quecksilber des Ballon *b* eine der ihm zugeführten Wärmemenge proportionale Ausdehnung erfahren, da man innerhalb der bei diesen Versuchen vorkommenden Temperaturen die specifische Wärme des Quecksilbers ohne Fehler für constant, und die Ausdehnung des Quecksilbers der Temperaturerhöhung proportional setzen darf. Um demnach aus der in dem Rohre *tt* beobachteten Ausdehnung des Quecksilbers ohne weiteres, d. h. ohne Kenntniss des Wasserwerthes des Apparates, auf die in demselben entwickelte Wärmemenge schliessen zu dürfen, hat man nur zu bestimmen, um wie viel sich das Quecksilber bei Zufuhr einer bekannten Wärmemenge ausdehnt. Um diese Ausdehnung zu erhalten, um also das Calorimeter zu graduiren, wurde in die Glasröhre, welche zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen diente, eine gewogene Quantität siedendes Wasser eingeführt, dieses erkalten gelassen, das Maximum der Ausdehnung des Quecksilbers und in demselben Augenblicke die Temperatur des einge-

führten Wassers mit einem kleinen Thermometer bestimmt. War die Siedetemperatur T, diejenige nach dem Erkalten t, war das Gewicht des Wassers p und n die beobachtete Verschiebung in Millimetern, so bewirken $p(T-t)$ Wärmeeinheiten eine Verschiebung von n^{mm}, somit jede Calorie die Verschiebung von

$$\frac{n}{p\,(T-t)} = C^{mm}.$$

Beobachtet man daher in einem Falle eine Verschiebung von $m \,.\, C^{mm}$, so weiss man, dass m Wärmeeinheiten in das Quecksilber übergegangen sind. Zur Ausführung dieses Versuches diente die Pipette l; in dieselbe wurde vor dem Einführen in die Röhre eine gewogene Quantität Wasser eingefüllt, und diese dann zum Sieden erhitzt. Gerade bei beginnendem Sieden wurde dann rasch die Spitze der Pipette in das Röhrchen eingeschoben, die Pipette in die Lage s gebracht, und die Flamme derselben genähert, damit alles Wasser siedend heiss in das Röhrchen hineinfliesse; der sich bei diesem letzten Erwärmen allenfalls entwickelnde Dampf entweicht dann durch das in der Hand gehaltene Rohr der Pipette; da die Menge desselben nur sehr klein ist, so entsteht kein merklicher Fehler dadurch, dass man als Wassermenge p die vorhin eingefüllte Quantität nimmt, besonders, wenn man die Pipette vor dem Einfüllen feucht machte, so dass durch Adhäsion kein Wasser in derselben zurückgehalten wird.

Für ihren Apparat fanden Favre und Silbermann, dass einer Wärmeeinheit eine Verschiebung von $0{,}3^{mm}$ entsprach.

Zur Untersuchung der bei der Bildung von Chlorverbindungen frei werdenden Wärme wurde nun ein doppelter Weg eingeschlagen[1]). Bei dem ersten löste man eine gewogene Menge des Metalls in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und beobachtete dabei die im Calorimeter frei werdende Wärme. Diese Wärme resultirte aus drei Processen, nämlich erstens aus der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure, zweitens aus der Bildung des Chlormetalls und drittens aus der Auflösung desselben in der übrigen verdünnten Säure. Da man nun wusste, welche Wärme bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure frei wird, so kannte man nach dem vorhin aufgestellten Satze, dass die bei der Zersetzung einer Verbindung verbrauchte Wärme der bei der Bildung derselben frei gewordenen Wärme gleich ist, die bei der Zersetzung der Salzsäure verbrauchte Wärme. Die bei der Auflösung des Salzes verbrauchte Wärme wurde von Favre und Silbermann direkt mit Hülfe dieses Calorimeters bestimmt, wie, das bedarf wohl keiner weitern Erläuterung.

Ist nun x die gesuchte Wärmemenge bei der Verwandlung von 1 Gr. Metall in Chlormetall, R die bei dem beschriebenen Versuche beobachtete

---

1) *Favre* und *Silbermann*, Ann. de chim. et de phys. III. Sér. T. XXXVII. Es braucht wohl nicht besonders daran erinnert zu werden, dass die neuere Chemie die bei den verschiedenen chemischen Vorgängen stattfindenden Verbindungen und Zersetzungen ganz anders auffasst, als es Favre und Silbermann thuen; auf das schliessliche Resultat der oben näher besprochenen Vorgänge, Herstellung der Chlor- Brom- etc. Verbindungen und Vergleichung der dabei entwickelten Wärmemengen mit der bei der Oxydation entwickelten hat diese verschiedene Auffassung natürlich keinen Einfluss.

Wärme, e die Zersetzungswärme der erforderlichen Salzsäure und schliesslich a die Auflösungswärme des gebildeten Salzes, so ist

$$R = x - e - a;\ x = R + e + a.$$

In vielen Fällen wurde nur die sogenannte Bildungswärme in der Lösung gesucht und verglichen, als solche bezeichnen Favre und Silbermann die Grösse

$$x' = R + e.$$

Nach der zweiten Methode liessen Favre und Silbermann auf die wasserfreien Metalloxyde die verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirken. Die dann frei werdende Wärme wurde als das Resultat folgender 5 Processe betrachtet.

1) Das wasserfreie Oxyd wird zersetzt, dabei wird die Wärmemenge f verbraucht.

2) Die benöthigte Salzsäure wird zersetzt, dabei wird die Wärmemenge e verbraucht.

3) Es bildet sich das Chlormetall und dabei wird die Wärmemenge x frei.

4) Es bildet sich aus dem frei gewordenen Sauerstoff und Wasserstoff Wasser; dabei wird die Wärmemenge b frei.

5) Das gebildete Chlormetall löst sich und verbraucht dazu die Wärmemenge a.

Es ist also

$$R = x + b - f - e - a;\ x = R + f + e - b + a$$

oder

$$x' = R + f + e - b.$$

Die Wärmemenge b ist aus der bei Verbrennung des Wasserstoffs gebildeten Wärme bekannt; die Wärmemenge f, welche bei der Zersetzung des Oxydes verbraucht wird, würde aus den Versuchen von Andrews über die bei der Verbrennung der Metalle entwickelte Wärmemenge bekannt sein; Favre und Silbermann zogen es indess vor, diese ebenfalls auf einem ähnlichen indirekten Wege zu bestimmen.

Auch hierbei wandten sie je nach der Natur des Metalles mehrere Methoden an; die einfachste war die, dass sie die Wärmemenge R beobachteten, welche bei der Auflösung von 1 Gr. Metall in einer Sauerstoffsäure, z. B. Schwefelsäure resultirte; diese kann man als herrührend betrachten von der Wärmemenge f, welche bei Oxydation des Metalles frei wird, von der Wärmemenge b, welche bei der Zersetzung des Wassers verbraucht, der Wärmemenge g, welche bei der Verbindung des gebildeten Oxydes mit der Säure zu dem gelösten Metallsalze frei wird. Es ist demnach

$$R = f + g - b;\ f = R + b - g.$$

Um nun f zu erhalten, war noch eine Untersuchung der Wärmemengen g erforderlich, welche bei der Verbindung eines Oxydes mit der betreffenden Säure zu dem gelösten Salze frei wird.

Dieselbe wurde so geführt, dass man entweder die Wärmemenge direkt beobachtete, welche bei der Auflösung von 1 Gr. Metalloxyd in der betreffenden Säure frei wurde, oder man zersetzte ein Salz des zu untersuchenden Oxydes mit einer Lösung von Aetzkali oder Ammoniak. Im ersten Falle

beobachtete man die gesuchte Wärmemenge g direkt, im zweiten resultirte die beobachtete Wärmemenge aus der bei Präcipitation des Oxydes verbrauchten Wärme, welche der gesuchten Wärmemenge g gleich war, und der bei der Verbindung des Kali mit der Säure frei werdenden Wärme, welche vorher bestimmt war. Es ist demnach

$$R = g' - g;\ g = g' - R.$$

Wir lassen hier zunächst einige Resultate über die Verbindungswärme einer Anzahl Oxyde mit Säuren folgen, da sie als Elemente in den weitern Untersuchungen benutzt werden. Es werden entwickelt bei der Verbindung in Lösung von 1 Gr. der folgenden Oxyde mit

Oxyde von	Schwefelsäure	Salpetersäure	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Essigsäure
Kalium	342,2	329,7	333,1	329,9	297,3
Natrium	520,1	493,2	492,7	489,1	438,7
Ammonium . . .	565,0	526,7	520,6	—	486,5
Barium	270,5	202,1	201,4	—	174,5
Strontium	—	—	278,9	—	—
Calcium	669,8	605,1	606,5	—	524,1
Magnesium . . .	719,9* / 723,7	642,4	661,1	—	613,5
Mangan	345,1* / 346,2	310,6	320,7	—	285,2
Eisen (Oxydul) .	302,5* / 306,7	248,4	273,1	—	238,6
Zink	255,2* / 252,0	203,2	202,6	—	188,3
Kupfer	193,8* / 194,5	159,5	160,4	—	131,6
Blei	101,9	82,5	101,1	99,9	64,0
Silber	89,1	53,5	197,9	220,4	—

Die mit einem Asterisk versehenen Zahlen der ersten Reihe sind nach der zweiten Methode erhalten, indem ein Salz der betreffenden Basen mit Kali zersetzt wurde. Einzelne kleine Abweichungen in dem Verfahren bei verschiedenen Oxyden können wir hier nicht näher erläutern.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Metalle war die, dass das zu untersuchende Metall durch ein anderes aus seiner Lösung metallisch niedergeschlagen wurde, so Kupfer durch Zink oder Eisen. Die resultirende Wärmemenge bestand dann aus der Verbrennungswärme des niederschlagenden Metalles und der Verbindung des erhaltenen Oxydes mit der Säure, ferner aus der bei der Zersetzung des Salzes und bei der Desoxydation des niederfallenden Metalles verbrauchten Wärme. Demnach ist

$$R = g + f - g' - f',$$

g und g' sind nach den eben mitgetheilten Untersuchungen bekannt, kennt man daher auch f und f' nach der ersten Methode, so kann man das noch

unbekannte Glied finden. Der dritte bei Kalium und Natrium angewandte Weg war dann die direkte Oxydation dieser Metalle mit Wasser. In diesem Falle erhielt man die Verbrennungswärme der wasserfreien Oxyde, vermehrt um die bei Lösung derselben in Wasser frei gewordene Wärme.

Die von Favre und Silbermann auf diesem Wege erhaltenen Resultate, zusammengestellt mit denen von Andrews und Dulong sind:

			Andrews	Dulong
Wasserfreie Oxyde	Zink	1291,31	1301	1298
	Kupfer	683,90	603	640
	Eisen	1352,60		
	Blei.	266,11		
	Silber.	56,60		
gelöst	Kalium	1954,81		
	Natrium	3106,11		

Die Zahl für Kupfer nach Andrews ist nur annähernd richtig, da sie berechnet wurde unter der Voraussetzung, dass alles Kupfer bei dessen Versuch zu Kupferoxyd verbrannt wäre. Die Zahl für Eisen gilt bei der Verbrennung desselben zu Eisenoxydul.

Hiermit sind nun alle Mittel gegeben, um durch die oben erwähnten Versuche oder entsprechende mit Jodwasserstoff, oder Bromwasserstoff oder Schwefelwasserstoff, die bei der Bildung von Jod, Chlor, Brom, Schwefel-Verbindungen entwickelte Wärmemenge zu bestimmen. Es würde zu weit führen, hier auf die Einzelnheiten dieser Versuche näher einzugehen. Die von Favre und Silbermann erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten die von diesen Forschern so genannten calorischen Aequivalente, das heisst, die Wärmemengen, welche bei dem Verbrauche der mit 1 Gr. Wasserstoff aequivalenten Mengen der betreffenden Metalle frei werden; sie beziehen sich auf die Darstellung der trockenen Verbindung.

Metalle	Oxyde	Chlorüre	Bromüre	Jodüre	Sulfüre
Wasserstoff	34462	23783	9322	— 3606	2741
Kalium.	—	100960	90188	77268	45638
Natrium	—	94847	—	—	—
Zink	42451	50296	—	—	20940
Eisen	37828	49651	—	—	17753
Kupfer	21885	29524	—	—	9133
Blei	27675	44730	32802	23208	9556
Silber	6113	34800	25618	18651	5524

Wie man sieht, wird bei der Bildung von Jodwasserstoff Wärme verbraucht. Es ergab sich das auf folgende Weise, woraus zugleich die Bestimmungsweise der bei der Bildung von Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff frei gewordenen Wärme zu ersehen ist.

Durch die Zersetzung einer Lösung von Jodwasserstoff mit Chlor

ergaben sich für die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Jodwasserstoffsäure aus 1 Gr. Wasserstoff in wässeriger Lösung 15004,2 Wärmeeinheiten. Direkte Versuche ergaben dann, dass bei der Lösung jedes Gramms Jodwasserstoffsäure in Wasser 147,7 Wärmeeinheiten entwickelt wurden. Die Lösung der in dem erwähnten Versuche dargestellten Säure entwickelte daher allein 18610 Wärmeeinheiten. Bei der Bildung der Säure wurden daher 3606 Wärmeeinheiten verbraucht.

Aus diesen Zahlen ziehen die beiden Physiker den Schluss, dass eine Verbindung um so mehr Wärme entwickle, je stabiler sie sei; die beiden Oxyde, welche durch Wärme allein nicht zersetzt werden können, Eisenoxydul und Zinkoxyd, haben die grösste Verbrennungswärme, während das leicht reducirbare Silberoxyd die geringste Wärme entwickelt.

In physikalischer Beziehung sind die in der vorigen Tabelle enthaltenen Zahlen nicht vergleichbar, da die Molekularconstitution der einzelnen Verbindungen und deshalb auch die beim Festwerden eintretende Wärmeentwicklung eine verschiedene sein muss. Vergleichbare Zahlen erhält man nur, wenn man die von uns vorhin sogenannte Bildungswärme in der Lösung vergleicht. Wir erhalten dann folgende kleine Tabelle.

Metalle	Oxyde	Chlorüre	Bromüre	Jodüre	Sulfüre
Wasserstoff .	„	40192	28404	15004	— 6247*
Kalium	76238	97091	85678	72479	50906
Natrium . . .	73510	94326	82616	69143	48340
Zink	35751*	56567	44857*	31384*	10581*
Eisen	32554*	53350	41640*	28167*	7364*
Kupfer	13684*	34500	22790*	9317*	— 11486*
Blei	21808*	42661*	31248*	18049*	— 3461*
Silber	— 2808*	18049*	6636*	— 6563*	— 28073*

Die mit einem Asterisk versehenen Zahlen sind berechnet. Es ergibt sich nämlich aus diesen Zahlen eine bemerkenswerthe Relation über die verschiedenen Verbindungswärmen. Bildet man nämlich die Differenzen der Verbrennungswärmen zu Oxyden und der Chlorüre, Bromüre u. s. w., so findet man die für alle Metalle gleich. So ist jede Zahl der zweiten Reihe um 20834 grösser als die der ersten Reihe

$$76238 + 20834 = 97072;\ 73510 + 20834 = 94344;$$

jede der dritten Reihe ist nahe 9273 grösser als die der ersten Reihe oder 11637 kleiner als die der zweiten, denn

$$40192 - 11637 = 28555;\ 97091 - 11637 = 85354;$$
$$94326 - 11637 = 82689.$$

Favre und Silbermann schliessen daraus, dass die calorischen Aequivalente der Metalle bei ihren Verbindungen mit den verschiedenen Metalloiden sich um eine constante Grösse von einander unterscheiden. Diese constanten Differenzen nennen sie den Modul der Metalloide. Der Modul der verschiedenen Metalloide ist nach ihnen gegen Sauerstoff,

Chlor + 20834; Jod — 4063
Brom + 9273; Schwefel — 25219.

Mit Hülfe dieser Module sind die mit einem Asterisk bezeichneten Zahlen für Zink, Eisen und Kupfer berechnet. Diese Tabelle zeigt weiter, dass die Zahlen einer und derselben Horizontalreihe, welche also einem und demselben Metalle angehören, sich von denen einer andern ebenfalls durch eine constante Differenz unterscheiden. Diese constanten Differenzen nennen Favre und Silbermann die Module der Metalle. Gegen Kalium sind dieselben

Wasserstoff	— 57216	Kupfer	— 62591
Natrium	— 2724	Blei	— 54430
Zink	— 40524	Silber	— 79042.
Eisen	— 43741		

Die Zahlen für Blei und Silber sind noch nach einer andern Beziehung berechnet. Die für die bei der Verbindung von Basen mit Säuren entwickelten Wärmemengen gefundenen Zahlen zeigen, dass die salpetersauren Salze und Chlormetalle, wenn sie gelöst sind, immer dieselbe Wärmemenge geben. Nimmt man diesen Satz auch für Silber und Blei als richtig an, so würde ein Gramm Bleioxyd bei der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, also bei der Bildung von Chlorblei, vorausgesetzt, das letztere sei gelöst, 82,5 und ein Gramm Silberoxyd bei der Ueberführung in gelöstes Chlorsilber 53,50 Wärmeeinheiten entwickeln. Daraus berechnet man dann wie bei den andern Metallen das calorische Aequivalent des Silbers und Blei bei der Ueberführung in gelöste Chlormetalle, und daraus mit Hülfe der betreffenden Module die übrigen Zahlen.

Favre und Silbermann und später Favre allein[1]) haben wie schon früher Hess[2]), Woods[3]), Andrews[4]) und neuerdings sehr ausführlich J. Thomsen[5]) ihre Untersuchungen noch auf andere chemische Processe ausgedehnt, sie haben die bei Zersetzung und Bildung der verschiedensten basischen, neutralen und sauren Salze eintretenden Aenderungen des Wärmezustandes untersucht. Es genüge jedoch, auf alle diese Untersuchungen nur hingewiesen zu haben, da sich aus denselben keine allgemeinen Sätze ergeben haben. Einige Sätze, welche Hess und Andrews aus ihren Versuchen ableiteten, haben die ausgedehntern Untersuchungen von Favre und Silbermann nicht bestätigt. Weitern Untersuchungen wird es vorbehalten sein, mit Hülfe des von diesen Forschern gesammelten schätzbaren Materials allgemeinere Gesetze aufzusuchen[6]).

1) *Favre*, Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris 1856. Liebig's Ann. Bd. LXXXVIII.

2) *Hess*, Poggend. Ann. Bd. XLVII, L, LII, LIII, LVI, LVII und LXVI.

3) Woods Philosophical Magazin 4 ser. II, III, IV.

4) *Andrews*, Poggend. Ann. Bd. LIV, LXVI, LXXXI und CXLIII.

5) *J. Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen. Poggend. Ann. Bd. CXXXVIII. Bd. CXXXIX. Bd. CXL. Bd. CXLII. Bd. CXLIII. Bd. CXLVIII. Bd. CL. Die von Thomsen erhaltenen Resultate weichen vielfach von denen, welche Favre und Silbermann sowie Andrews erhielten, ab.

1) Man sehe über die theoretischen Gesichtspunkte dieser Untersuchnngen *A. Naumann*, Grundriss der Thermochemie. Braunschweig 1869.

§. 84.

Thierische Wärme. Ausser den erwähnten ist jeder Mensch und jedes Thier eine Wärmequelle, wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass die grosse Mehrzahl der Thiere eine von derjenigen der Umgebung fast vollkommen unabhängige Körpertemperatur hat und dass alle eine höhere Körpertemperatur haben als das Mittel, in welchem sie leben. So ist nach den Messungen verschiedener Physiologen die eigene Körperwärme des Menschen ungefähr 37°, im Kindesalter ist sie etwas höher, etwa 37°,6. Man erhält dieselbe, indem man ein Thermometer unter die Zunge oder in die Achselhöhle bringt, und so lange an der Stelle lässt, bis die Temperatur constant geworden ist. Diese Temperatur ist im Winter fast genau dieselbe wie im Sommer, sie ist mit äusserst kleinen Schwankungen auch dieselbe für Bewohner der heissen und kalten Zone.

Die Körpertemperatur der Säugethiere ist der des Menschen so ziemlich gleich, sie schwankt bei den verschiedenen zwischen 37° und 40°; die Temperatur der Vögel ist um weniges höher, sie schwankt zwischen 41° und 44°.

Die Temperatur der sogenannten kaltblütigen Thiere, Fische, Reptilien ist von der Temperatur der Umgebung nicht unabhängig, meist aber 1°—2° höher als dieselbe.

Aus dieser Thatsache, dass der thierische Körper eine constante höhere Temperatur hat als die Umgebung, ergibt sich, dass in dem Organismus selbst eine bedeutende Wärmequelle vorhanden sein muss, denn aus derselben folgt, dass der thierische Körper bedeutende Wärmemengen nach aussen abgeben muss. Derselbe ist in seiner ganzen Oberfläche von einem kältern Raume umgeben, er gibt also theils durch Strahlung, theils durch Leitung den Gesetzen der Erkaltung gemäss Wärme an seine Umgebung ab.

Ausserdem ist die Oberfläche der Haut stets mit mehr oder weniger Feuchtigkeit bedeckt, welche von derselben verdunstet und dabei eine gewisse Wärmemenge verbraucht. Wie gross diese Wärmeabgabe ist, lässt sich nicht bestimmen, sondern nur schätzen; die einfache Ueberlegung aber, dass der menschliche Körper mit einer Oberfläche von durchschnittlich 1,5 Quadratmeter mit einer Umgebung in Berührung ist, deren durchschnittliche Temperatur wir gleich 20°, also 17° kälter als die des Körpers setzen können, zeigt, dass diese Wärmeabgabe äusserst beträchtlich ist.

Ferner wird in dem thierischen Organismus Wärme dadurch verbraucht, dass die Speisen und Getränke, welche er einnimmt, die Luft, welche er einathmet, eine niedrigere Temperatur haben als der Körper, und auf die Temperatur des Körpers erwärmt werden. Schliesslich wird eine nicht unbeträchtliche Wärmemenge verbraucht bei der Bildung des Wasserdampfes, welchen das Thier bei dem Ausathmen mit aushaucht. Für einen Menschen von 82 Kilogramm Körpergewicht berechnet Helmholtz[1]) die in 24 Stunden abgegebene Wärmemenge zu durchschnittlich 2700000 Wärmeeinheiten.

---

1) *Helmholtz,* Encyclop. Wörterbuch der medicinischen Wissenschaften. Berlin. Artikel: Wärme.

Die Quelle dieser Wärme bilden nun ohne Zweifel die verschiedenen chemischen Processe, welche im Innern des menschlichen und thierischen Organismus die verschiedenen Nahrungsmittel durchzumachen haben. Das Körpergewicht eines erwachsenen Menschen oder Thieres bleibt sich unter normalen Verhältnissen fast ganz gleich, es schwankt im Laufe des Jahres nur um wenige Pfunde; die gesammte Menge der Nahrungsmittel, welche der Körper aufnimmt, wird daher wieder von ihm abgegeben. Die Nahrungsmittel bestehen nun zum grössten Theile aus Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und geringen Mengen anorganischer Substanzen. Dieselben verlassen den Organismus in ganz andern Formen; ein Theil derselben wird in den Excrementen unzersetzt oder nur wenig verändert wieder ausgestossen, die Hauptmenge, welche in flüssiger Form in dem Körper zur Circulation kommt, wird in demselben in Harnstoff, kohlensaures Ammoniak u. s. w. verwandelt, welche mit einem Theile des aufgenommenen Wassers im Urine wieder abgeschieden werden, und das noch Uebrige wird gasförmig als Kohlensäure oder Wasser theils durch den Respirationsprocess, theils durch die Aushauchungen der Haut wieder ausgeführt.

Eine ausführliche Darlegung der verschiedenen Processe, deren Anfangs- und Endglieder wir soeben erwähnten, würde uns zu weit in die physiologische Chemie führen, es sei hier nur erwähnt, dass alle diese Processe wahre Verbrennungsprocesse mit Hülfe des in der Respiration aufgenommenen Sauerstoffes sind. Nach den Untersuchungen von Magnus [1]), welche in neuester Zeit vielfach bestätigt sind, tritt in den Lungen an die Stelle der Kohlensäure im venösen Blute Sauerstoff, welcher von demselben absorbirt wird. Das dadurch zu arteriellem gewordene Blut wird dann durch die Contraction des Herzens, in welches es durch die die Lungen mit dem Herzen verbindende Vene zurückkehrt, in den grossen Kreislauf gesendet, und kommt in diesem mit den durch den Verdauungsapparat bereits in gewisser Weise geänderten, in den Capillaren niedergelegten Nahrungsstoffen in Verbindung. Durch den im Blute vorhandenen Sauerstoff werden dann die durch den Verdauungsapparat gebildeten Verbindungen oxydirt und in jene Stoffe verwandelt, welche theils im Urin, theils durch den Athmungsprocess oder durch die Aushauchungen der Haut fortgeschafft werden.

Die chemischen Processe im Innern des Körpers sind demnach ziemlich verwickelt, die Gesammtmenge der durch dieselben entwickelten Wärme lässt sich indess mit Hülfe der im Vorigen erkannten Sätze leicht, wenn auch noch nicht numerisch, bestimmen. Wir sahen nämlich, dass die Wärmeentwicklung bei einem chemischen Processe nur von dem Anfangs- und Endgliede desselben abhängt; verbrennen wir Kohle zu Kohlensäure direkt oder dadurch, dass wir sie erst in Kohlenoxyd überführen und dieses verbrennen, jedes Gramm freie Kohle liefert auf beiden Wegen 8080 Wärmeeinheiten; verbrennen wir Zink direkt zu Zinkoxyd oder lösen wir es zuerst in einer Säure auf und fällen es als Zinkoxyd mit Kali, die Wärmemenge, welche die Oxydation des Zinks liefert, ist immer dieselbe.

Aus diesem Satze folgt nun, dass die thierische Wärme ganz genau

1) *Magnus,* Poggend. Ann. Bd. XL u. LXVI.

gleich derjenigen sein muss, welche eine direkte Verbrennung der aufgenommenen Nahrungsmittel zu den letzten Produkten des Ernährungsprocesses erzeugen würde. Wie erwähnt, sind diese Produkte, ausser den unzersetzten Theilen, im Wesentlichen Kohlensäure, Wasser, kohlensaures Ammoniak und Harnstoff; rechnen wir den letztern, er ist zusammengesetzt nach der Formel $C\,H_4\,N_2\,O$, mit Hinzufügung der benöthigten zwei Moleküle Wasser ($H_4\,O_2$) als kohlensaures Ammoniak ($2\,NH_4\,.\,C\,O_3 = CH_4N_2\,O + H_4\,O_2$), bei welcher Umsetzung keine bedeutende Wärmeentwicklung stattfinden kann, so muss die im Organismus entwickelte Wärmemenge gleich derjenigen sein, welche bei Verbrennung der entsprechenden Menge Nahrungsmittel zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak entwickelt wird.

Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie der thierischen Wärme würde dadurch zu führen sein, dass man in einem Calorimeter die Wärmemenge bestimmte, welche ein Thier abgibt und diese mit der soeben berechneten vergliche. Derartige Versuche sind vorzugsweise von Dulong[1]) und Despretz[2]) angestellt worden. Sie brachten verschiedene warmblütige Thiere in einen kupfernen mit Weidengeflecht innen ausgekleideten, rings von Wasser umgebenen Kasten, und beobachteten die Wärmemenge, welche die Thiere in einer gegebenen Zeit abgaben. Durch den Kasten ging ein regelmässiger Luftstrom, welcher die nothwendige Menge frischer Luft zuführte und die gasförmigen Respirationsprodukte wegführte. Letztere, in diesem Falle Kohlensäure und Wasser, wurden aufgefangen und quantitativ bestimmt. Es wurden dann die Wärmemengen berechnet, welche die Erzeugung einer gleichen Quantität Kohlensäure aus freier Kohle und die einer gleichen Quantität Wasser aus freiem Wasserstoff entwickelt haben würde. Dulong und Despretz glaubten, dass dieser Wärmemenge die von dem Thiere abgegebene gleich sein müsste. Wie man aber unmittelbar sieht, ist diese Annahme unrichtig, da die Verbrennungswärme einer Verbindung nicht gleich ist der Summe derjenigen ihrer Bestandtheile. Dem entsprechend fanden Dulong und Despretz die berechnete Wärmemenge auch von der beobachteten verschieden, Dulong fand sie im Mittel gleich 0,752, und Despretz gleich 0,811 der beobachteten Wärmemenge.

Zur Vergleichuug der Theorie mit der Erfahrung ist es zunächst erforderlich, die Wärmemengen experimentell zu bestimmen, welche bei der Verbrennung der Nahrungsmittel erzeugt werden, eine Aufgabe, welche bisher noch nicht hinreichend experimentell gelöst ist[3]).

---

1) *Dulong*, Ann. de chim. et de phys. T. I.
2) *Despretz*, Ann. de chim. et de phys. T. XXVI.
3) Weiteres über die thierische Wärme sehe man in den Handbüchern der Physiologie von Müller, Ludwig u. a. und in der oben erwähnten Abhandlung von Helmholtz.

Berichtigungen zum III. Bande.

Seite 25 Zeile 4 v. o. lies l_t statt l.

„ 25 „ 6 „ „ „ $\frac{l_t - l_0}{l_0}$ statt $\frac{l - l_0}{l_0}$.

„ 110 „ 16 „ „ „ zeigt statt zeigen.

„ 231 „ 7 „ u. schliesse $\frac{\varDelta \cos i'}{\lambda} . 2\pi$ in Klammern ein.

„ 231 „ 4 „ „ „ $\frac{\varDelta \cos i'}{\lambda} . 2\pi$ „ „ „

„ 347 Nach Entwicklung der Theorie der Wärmeleitung von Clausius, nach Zeile 4 von oben schalte ein: „Maxwell kam in seiner Ableitung der Wärmeleitung (Philos. Magazin IV. series vol. XIX und vol. XX) zu einem etwas andern Resultate, er findet

$$K = \frac{6}{4} c . g . \eta,$$

er erhielt also einen im Verhältnisse 6 : 5 grösseren Werth. Von der Maxwell'schen Ableitung hat indess Clausius nachgewiesen (Abhandl. z. mechan. Wärmetheorie Abhdl. 16. II. Abthlg. p. 318), dass die Maxwell'schen Gleichungen einen Transport von Molekülen in der Richtung vom wärmern zum kältern einschliessen, dass somit obige Gleichung nicht für die reine Wärmeleitung gilt.

Später hat dann Maxwell aus seiner bereits p. 319 erwähnten neuen Theorie der Gase (Philos. Magazin IV series vol. XXXV p. 216) einen andern Ausdruck für die Wärmeleitung entwickelt, der nach den passenden Umformungen wird

$$K = \frac{5}{3} c . g . \eta,$$

ein Werth, der im Verhältnisse 4 : 3 grösser ist als der von Clausius erhaltene. Im Folgenden stelle ich als Ergänzung der Tabelle p. 348 die nach Clausius und nach Maxwell sich ergebenden Werthe von K mit den von Winkelmann bei einer inzwischen beendeten in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung erhaltenen Werthen zusammen.

	K Clausius	K Maxwell	K Winkelmann
Wasserstoff . .	0,0002757	0,0003676	0,0003324
Sauerstoff . . .	0,0000404	0,0000539	0,0000569
Luft	0,0000395	0,0000528	0,0000525
Stickstoff . .	0,0000387	0,0000516	0,0000530
Kohlenoxyd . .	0,0000392	0,0000524	0,0000516
Kohlensäure . .	0,0000337	0,0000448	0,0000320
Stickoxydul . .	0,0000347	0,0000462	0,0000363
Stickoxyd . .	0,0000384	0,0000512	0,0000465
Aethylen . . .	0,0000429	0,0000572	0,0000418
Sumpfgas . . .	0,0000663	0,0000884	0,0000654

Wie man sieht stimmen die beobachteten Zahlen zum Theil mit Maxwell, zum Theil mit Clausius, zum Theil mit keiner der beiden Theorien, so dass keine derselben durch die Versuche voll bestätigt wird.

pag. 375 Zeile 18 v. o. lies $p_2 v_2^k \int\limits_{v_2}^{v_3} \frac{dv}{v^k}$ statt $p_2 v_2 \int\limits_{v_2}^{v_3} \frac{dv}{v^k}$.

„ 447 „ 2 „ u. „ 1,5290 statt 1,5201.

„ 448 „ 4 der Tabelle lies 0,9672 statt 0,9627.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Wüllner, Adolf,

Lehrbuch der Experimentalphysik mit theilweiser Benutzung von Jamin's Cours de physique de l'école polytechnique

Bd.: 3

Leipzig 1875

Regensburg, Staatliche Bibliothek -- 999/Philos.3573(3
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11302105-0